

N° d'ordre :

THÈSES

présentées à la

Faculté des Sciences de l'Université de Paris

pour obtenir

le Grade de Docteur ès Sciences Physiques

par

NGUYEN XUAN XINH

1^{ère} THESE : Etude théorique de l'effet Raman du premier ordre et de l'absorption infra-rouge de réseau induits par les impuretés substitutionnelles dans les cristaux non-métalliques.

2^{ème} THESE : Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 27 Juin 1966 devant la Commission d'examen

M. J. P. MATHIEU... ..Président

MM. J. FRIEDEL..... }
M. BALKANSKI..... } Examineurs
A.A. MARADUDIN.... }

PARIS 1966

THÈSES

présentées à la
Faculté des Sciences de l'Université de Paris

pour obtenir

le Grade de Docteur ès Sciences Physiques

par

NGUYEN XUAN XINH

1ère THESE : Etude théorique de l'effet Raman du premier ordre et de l'absorption infra-rouge de réseau induits par les impuretés substitutionnelles dans les cristaux non-métalliques.

2ème THESE : Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 27 Juin 1966 devant la Commission d'examen

M. J. P. MATHIEU... ..Président

MM. J. FRIEDEL.....
M. BALKANSKI.....
A.A. MARADUDIN....

} Examineurs



UNIVERSITE DE PARIS
FACULTE DES SCIENCES DE PARIS

PROFESSEURS

Le Doyen M. ZAMANSKY

PRENANT	T Anatomie & histologie comparée	J.P. MATHIEU	T Physique optique	BELLAIR	T Géologie SPCN
GRASSE	T Evolution des êtres organisés	COUTEAUX	T Cytologie	COTTE	T Physique Electricité
PREVOST	T Chimie organique	CHOQUET	T Théorie des fonctions & topologie	DUBOIS JE	T Chimie organique physique
WYART	T Minéralogie & Cristallographie	FELDMANN	T Biologie végétale marine	LAMOTTE	T Zoologie ENS
TEISSIER	T Zoologie	JOST	T Physiologie comparée	OLMER	T Energétique générale
AUGER	T Physique quantique & relativité	FORTET	T Calcul des probabilités & physique mathématique	GAUTHIER	T Mécanique Appliquée
MONNIER	T Physiologie générale	SCHWARTZ	T Calcul différentiel & intégral	BARCHEWITZ	T Chimie Physique
PIVETEAU	T Paléontologie	CHOUARD	T Physiologie végétale	BROSSEL	T Physique atomique
ROCARD	T Physique E.N.S.	MALAVARD	T Aviation (technique aéronautique)	BUSER	T Physiologie comparée
CARTAN	T Mathématiques E.N.S.	BRELOT	T Analyse supérieure	CAMUS	T Physiologie végétale
LAFFITE	T Chimie générale	NORMANT	T Synthèse organique	CURIEN	T Minéralogie & cristallographie
N...	T Géométrie supérieure	RENARD	T Chimie appliquée	POSSOMPES	T Zoologie
COULOMB	T Physique du globe	DUGUE	T Statistique mathématique	PULLMANN	T Chimie quantique
Mlle COUSIN	T Biologie animale SPCN	SOULAIRAC	T Psychophysiologie	TEILLAC	T Physique nucléaire & radio-activité
CHRETIEN	T Chimie minérale	ULRICH	T Physiologie végétale appliquée	VILLE	T Econométrie
BOCQUET	T Zoologie	KIRRMANN	T Théories chimiques	WILLEMART	T Chimie CPEM
KASTLER	T Physique E.N.S.	CHADEFAUD	T Botanique	FREYMANN	T Recherches physiques
EPHRUSSI	T Génétique	Mle LE BRETON	T Physiologie de la nutrition	ROLLET	T Chimie minérale
GAUTHIERET	Biologie végétale CPEM	LELONG	T Application de l'analyse à la géométrie	Mle JOSIEN	T Chimie SPCN
LUCAS R.	Recherches Physiques	DEVILLERS	T Anatomie & histologie comparées	CHEVALLEY	T Géométrie algébrique & théorie des groupes
THOMAS A.	T Biologie cellulaire	EHRESMANN	T Topologie algébrique	GERMAIN	T Mécanique théorique des fluides
MORAND	T Physique enseignement	FRANCON	T Physique SPCN	LUCAS G.	T Géologie
SOLEILLET	T Physique CPEM	GLANGEAUD	T Géographie physique, géologie dynamique	AILARD	T Chimie physique
FORTIER	T Mécanique expérimentale des fluides	DODEMENT	T Mathématiques MGP	BERTHELOT	T Physique des particules fondamentales
DRACH	T Zoologie	PISOT	T Technique mathématique de la physique	BRICARD	T Météorologie
QUENEY	T Météorologie & dynamique de l'atmosphère	ROCH	T Géologie	Mme ALBE-FESSARD	T Psycho-physiologie
GALLIEN	T Embryologie	SCHATZMANN	T Astrophysique	M. JULIA	T Etude des molécules naturelles complexes
EICHHORN	T Botanique	TERMIER	T Géologie générale	MAGAT	T Physico-Chimie des rayonnements
DE CUGNAC	T Biologie végétale SPCN	ZAMANSKY	T Mathématiques générales	Mle QUINTIN	T Electrochimie
Mle CAUCHOIS	T Chimie Physique	LENNUIER	T Physique MGP	MONOD	T Chimie du métabolisme
THELLIER	T Physique du globe	ROUTHIER	T Géologie appliquée	DE POSSEL	T Analyse numérique
PONCIN	T Mécanique générale	Mme TONNELAT	T Physique théorique	CHARLOT	T Chimie analytique
DUBREIL	T Arithmétique & théorie des nombres	DIXMIER	T Mathématiques MPC	CHATELET	T Chimie CPEM
QUELET	T Chimie organique	SOUCHAY	T Chimie générale	MATTLER	T Physique SPCN
CAGNIARD	T Géophysique appliquée	AIGRAIN	T Electrotechnique	BOUSSIÈRES	T Radiochimie
CHAMPETIER	T Chimie macromoléculaire	BRUSSET	T Chimie systématique	Mme COUTURE	T Thermodynamique & mécanique physique
CUVILLIER	T Micropaléontologie	LEVY	T Physique théorique des hautes énergies	FRANC	T Biologie animale CFEM
JUNG	T Géologie	Mme CHAIX	T Chimie biologique	SCHNELL	T Botanique tropicale
TRILLAT	T Microscopie & diffraction électronique	Mme HUREL PY	T Biologie végétale CFEM	STOLKOWSKI	T Physiologie générale
WIEMANN	T Chimie organique & structurale	PANNETIER	T Chimie générale I	ACHER	T Chimie biologique
VASSY	T Physique de l'atmosphère	BRUN	T Mécanique des fluides I	BAUDOIN	T Biologie animale CPEM
DESTOUCHES	T Théorie physique	Mme DUBREIL	T mathématiques (agrégation)	BEAUMONT	Biologie animale SPCN
AMIEL	T Chimie générale	Mme LELONG	T Mathématiques II E.N.S.	BLAMONT	Géophysique ionosphère
HOCART	T Minéralogie & cristallographie			BOUREAU	T Botanique
				CURIE D.	Physique MGP

DURAND DELGA	T Géologie	NICOLAS	Géologie appliquée	COHEN TANNOUDJI	Physique atomique
HELLER	T Physiologie végétale	PANICEL	Biologie générale	TAVERNIER	Physique CPEM
TORTRAT	T Calcul des probabilités	RAVIER	T Pétrographie	DURAND M.	Biologie animale SPC N
CAILLEUX	T Géologie SPCN	MOREL F.	T Physiologie comparée	PASCAUD	Physiologie
MAGNAN	Physique Electricité	ROSEAU	T Mécanique théorique des fluides	Mme PETIT	Biologie animale CPEM
DAUDEL	T Mécanique ondulatoire	ROUBINE	Electronique E.S.E.	CAGNAC	Physique (agrégation)
Mle FOURCROY	Biologie végétale SPCN	SILBER	T Chimie CPEM	FALK-VAIRON	Physique nucléaire
Mme CHOQUET-BRUHAT	Mécanique analytique & mécanique céleste	UEBERSFELD	T Electronique	KRASNER	T Mathématiques
Mle WEIL	T Physiologie générale		T Théories physiques	BENZECRI	T Statistiques
LWOFF	T Microbiologie	HERVE	T Mathématiques	VINH MAU	Physique MGP
SIESTRUNCK	T Mécanique physique & expérimentale	Mme PECKER-WIMEL	T Astrophysique	DUQUESNES	Physique CPEM
CABANNES	T Mécanique générale	BALKANSKI	Physique MPC	SCHUTZENBERGER	Programmation
CAIRE	T Géographie physique & géologie dynamique	LE CORRE	T Electricité	TREMILLON	Chimie MPC
COMOLET	Mécanique des fluides	NATAF	T Physique nucléaire & radioactivité	FAYARD	Chimie MPC
DELLOUE	T Physique de l'exosphère	ECHALIER	Biologie animale CPEM	BUVET	Chimie CPEM
HOUILLO	Biologie animale CPEM	BARRAUD	T Physique CPEM	AUTHIER	Physique MPC
OLIVIER	Anthropologie	DARS	Géologie structurale & Appliquée	PICINBONO	T Physique CPEM
SAMUEL	T Mathématiques (ENS jeunes filles)	CAMEFORT	T Botanique (agrégation)	BONNEFILLE	Electronique
THIRY	T Mécanique céleste	VICHNIEVSKI	T Mécanique industrielle	Mme PUISEUX-DAO	Biologie végétale
ABELES	T Physique SPCN	SIGWALT	T Chimie SPCN		
AMAT	T Thermodynamique	BLAQUIERE	Electronique		
AUBOIN	T Géologie	BARUCH	Physique propédeutique		
Mme BENOIT-GUEUTAL	T Physique Nucléaire & radioactivité	ARNOUS	T Physique théorique		
BOUGIS	Biologie végétale marine Villefranche-s/-mer	SLONIMSKI	Génétique		
RIGAUDY	T Chimie SPCN	MALLIAVIN	T Mathématiques propédeutique		
COLLONGUES	Chimie CPEM	GAUDEMAR	Chimie propédeutique		
DUBERT	Biochimie	BROUSSE	T Mécanique théorique		
NOZIERES	Physique Générale	ROSCH	T Astronomie		
CADIOT	Chimie organique	CUY	T Physique expérimentale		
IVANOFF	Océanographie physique	LAZARD	Mathématiques MPC		
FRANCOIS	Zoologie	MOREL P.	Physique MPC		
TALBOT	Génie chimique	ARSAC	Programmation		
Mme NOUGAREDE	Botanique	LEFEBVRE	Chimie MPC		
BRUHAT	T Mathématiques MPC	BOB	Physique Propédeutique		
FOURNET	Electricité générale	CHAPEVILLE	Biochimie		
DEHEUVELS	T Mathématiques propédeutique	BENOIT	Physique CPEM		
FURON	T Géologie SPCN	RIO	Chimie CPEM		
Mme GANS	T Génétique	JAUZEIN	Géologie ENS		
GENEVES	Biologie végétale CPEM	PREVOST G.	Biologie végétale CPEM		
HUPE	T Pétrographie	FAVARD P.	Biologie animale CPEM		
HOLLANDE	T Biologie générale	Mme CHARNIAUX	Evolution des êtres organisés		
LIONS	T Analyse numérique	Mle FICINI	Chimie CPEM		
MAITTE	T Chimie organique	LEQUEUX	Astronomie		

LE SECRETAIRE GENERAL

UNIVERSITE DE PARIS

FACULTE DES SCIENCES D'ORSAY

Janvier 1966

PROFESSEURS

MANGENOT G.	T Biologie végétale	GUERIN	T Chimie des gaz et des combustibles	BOURDU	Physiologie végétale
JACQUINOT P.	T Optique	LESIEUR	T Mathématiques MPC et algèbre	BERKALOFF	Biologie animale CPEM
GUINIER	T Electricité & physique des solides	KOURGANOFF	T Astronomie	Mle LEFORT	Biologie cellulaire CPEM
GRIVET	T Electronique	ARNOULT	T Physique électronique	Mme LAMBERT	Physique CPEM
BLANC-LAPIERRE	T Accélérateur linéaire	KAHANE	T Mathématiques	BIZOT	Physique MPC
L'HERITIER	T Génétique des virus	BROCHARD	T Physique propédeutique	GUIRAUD	Mécanique
LEMEE	T Ecologie végétale	Mme ROIZEN	T Physique CPEM	LABOUESSE	Chimie SPCN
MOYSE	T Physiologie végétale	BERTEIN	T Electronique		
DODE	T Chimie thermodynamique	MALGRANGE	T Mathématiques		
DENY	T Mathématiques	CORABOEUF	T Physiologie animale		
RIVIERE	T Géologie générale à sédimentation	FRIEDEL	T Physique des solides		
MICHEL	T Chimie minérale	CHEVAUGEON	T Cryptogamie		
MAY	T Anatomie comparée	MEYER	T Physique théorique & atomique		
DELANGE	T Mathématiques	LEHMANN	T Accélérateur linéaire		
CHAPELLE	T Physique expérimentale	CHABBAL	T Physique propédeutique		
LACOMBE	T Métallurgie	DELCROIX	T Physique des plasmas		
BENOIT	T Physiologie générale	CERF	T Mathématiques		
GUINOCHET	T Biologie végétale SPCN	D'ESPAGNAT	T Physique théorique		
NERON	T Mathématiques	SCHAEFFER	T Microbiologie		
NOZERAN	T Botanique approfondie	DE GENNES	T Physique des solides		
CASTAING	T Thermodynamique	Mme MARTY	Physique propédeutique		
ELLENBERGER	T Géologie structurale	GOURDIN	Physique théorique		
LEDERER	T Chimie biologique	PEREZ-Y-JOREA	Physique propédeutique		
RIZET	T Génétique	GORENFLOT	Biologie végétale SPCN		
LENDER	T Biologie animale SPCN	RIOU	Physique nucléaire		
POITOU	T Mathématiques	BROUSSE	Géologie SPCN		
FREON	T Chimie organique	LIORET	Physiologie végétale		
TONNELAT	T Biologie physico-chimique	CLAUSER	Chimie biologique		
BRUNN	T Géologie historique	JANCOVICI	Physique atomique		
JEAN	T Physique nucléaire	LURCAT	Physique propédeutique		
BERGERARD	T Zoologie	LE BERRE	Entomologie		
ROGER	T Paléontologie	LAVOREL	Biophysique		
LEFORT	T Chimie nucléaire	PERIO	Physique propédeutique		
LAGARRIGUE	T Physique des hautes énergies	PETIZON	Stéréochimie		
JULLIEN	T Chimie structurale organique	CHEMLA	Chimie des isotopes		
ARNULF	T Optique	MAZIERES	Chimie SPCN		
ROUAULT	T Diffraction électronique	VILKAS	Chimie CPEM		
MARECHAL	T Optique théorique et appliquée	BLANDIN	Physique des solides		
MAZET	T Mécanique générale	BRUN G.	Génétique		
DAVID	T Chimie agrégation	MERCOUROFF	Physique agrégation		
		ANDRE	Microscopie électronique		
		CHEVALLIER	Physiologie animale		
		Mle MARCOU	Biologie cellulaire CPEM		

Cette étude a été effectuée au Laboratoire de Magnétisme et de Physique du Solide du Centre National de la Recherche Scientifique et au Centre de Recherches et de Développement de la Westinghouse Electric Corporation à Pittsburgh, Pennsylvanie (Etats-Unis d'Amérique).

Qu'il nous soit permis de remercier ici Monsieur Ch. GUILLAUD, Directeur du Laboratoire de Magnétisme et de Physique du Solide et Monsieur M. RODOT, qui dirige la section des Semi-conducteurs de ce laboratoire, pour avoir créé les conditions favorables à l'exécution de nos recherches.

Au Docteur R.R.HEIKES, qui a bien voulu nous accueillir dans son Directorat de Sciences de l'Etat Solide, au Centre de Recherches et de Développement de la Westinghouse Electric Corporation, nous exprimons notre vive gratitude pour son appui efficace et constant.

Monsieur le Professeur A.A. MARADUDIN nous a guidé tout au long de nos recherches et nous a prodigué quotidiennement conseils et encouragements. Nous lui adressons l'expression de notre profonde reconnaissance.

Nous voudrions assurer de notre sincère gratitude Monsieur le Professeur J.P. MATHIEU qui a accepté de présider notre jury, Monsieur le Professeur J. FRIEDEL, qui a bien voulu nous aider par ses conseils et suivre notre travail avec une bienveillante attention, et Monsieur le Professeur M.BALKANSKI, membre du jury.

Nous remercions vivement Monsieur A. BLANDIN, pour l'intérêt qu'il porte à notre travail et pour son soutien qui nous a été particulièrement précieux.

Nous remercions enfin Miss Brenda J. KAGLE, qui a effectué avec compétence certains calculs numériques rapportés dans ce mémoire ; nos collègues du Directorat des Sciences

de l'Etat Solide, et ceux du Laboratoire de Magnétisme et de Physique du Solide, avec lesquels nous avons eu de fructueuses discussions, et le personnel administratif et technique des Laboratoires de Bellevue, qui a déployé un zèle efficace et une constante bonne volonté dans la mise au point du présent manuscrit.

ETUDE THEORIQUE DE L'EFFET RAMAN DU PREMIER ORDRE
ET DE L'ABSORPTION INFRA-ROUGE DE RESEAU INDUITS PAR LES
IMPURETES SUBSTITUTIONNELLES DANS LES CRISTAUX NON METALLIQUES

TABLE DES MATIERES

Chapitre 1. INTRODUCTION	9
Chapitre 2. RAPPEL DE NOTIONS SUR LA DYNAMIQUE DES RESEAUX CRISTALLINS CONTENANT DES IMPURETES SUBSTITU- TIONNELLES	16
2.1. Les vibrations du réseau parfait.....	19
2.2. Les vibrations du réseau perturbé.....	22
Chapitre 3. EFFET RAMAN DU PREMIER ORDRE DES CRISTAUX DOPES	29
3.1. Théorie générale.....	31
3.2. Cristaux de la structure du sel marin conte contenant des impuretés substitutionnelles isolées.....	42
3.2.1. Théorie.....	42
3.2.2. Interprétation des résultats.....	51
3.2.3. Règles de sommation.....	54
3.2.4. Applications numériques.....	56
3.2.5. Discussion.....	62
3.3. Cristaux de la structure du diamant conte- nant des défauts de masse aléatoirement dis- tribués.....	65
3.3.1. Théorie.....	65
3.3.2. Applications numériques.....	84
3.3.3. Discussion.....	87

Chapitre 4. BANDES SATELLITES DES SPECTRES D'ABSORPTION INFRA-ROUGE DE RESEAU INDUITS PAR LES CEN- TRES U DANS LES CRISTAUX D'HALOGENURES ALCALINS	89
4.1. Théorie.....	93
4.1.1. Mécanisme de l'anharmonicité cubique.....	94
4.1.2. Mécanisme du moment électrique dipolaire du second ordre.....	126
4.1.3. Règles de sommation.....	138
4.2. Applications numériques.....	140
4.2.1. Les constantes de force anhar- moniques.....	140
4.2.2. Le moment électrique dipolaire du second ordre	143
4.2.3. Résultats numériques.....	152
4.3. Discussion.....	162
Chapitre 5. CONCLUSION	164
APPENDICES	166
BIBLIOGRAPHIE	210

CHAPITRE 1

INTRODUCTION

Les problèmes relatifs aux effets des défauts et du désordre dans les cristaux sont aussi anciens que la physique des solides elle-même. La plupart des corps solides réels contiennent des défauts de divers genres, plus ou moins en désordre. L'intérêt réel de leur étude réside dans le fait que la présence de défauts et du désordre dans un cristal, même à un faible degré, peut modifier profondément les propriétés du cristal et peut aussi donner naissance à de nouveaux phénomènes physiques.

Parmi les nombreuses propriétés cristallines qui sont affectées par les défauts et le désordre, les propriétés électroniques ont été les plus étudiées aussi bien sur le plan expérimental que sur le plan théorique, sans doute à cause de leurs applications technologiques souvent intéressantes. Par contre, pendant les deux dernières décennies, les études des modifications des propriétés de réseau par les défauts et le désordre n'ont connu qu'un développement lent et irrégulier. Les difficultés de calcul rencontrées dans les problèmes théoriques de dynamique du réseau ont certainement retardé l'essor de cette branche particulière de la physique. En effet, alors qu'un grand nombre de propriétés électroniques intéressantes dues aux défauts dans les cristaux peuvent être décrites de manière satisfaisante dans le cadre des théories à un électron telles que la théorie des bandes d'énergie électronique, la plupart des problèmes de dynamique du réseau demeurent essentiellement des problèmes à n -corps. C'est pourquoi, pendant une longue période suivant les premiers travaux de LIFSHITZ [1], la plupart des études théoriques des effets des défauts et du désordre sur les propriétés vibrationnelles du réseau revêtaient

un caractère plutôt formel et traitaient surtout des propriétés collectives ou macroscopiques, en se servant de modèles simples, aussi bien pour les cristaux parfaits que pour les défauts. Il n'est pas alors étonnant qu'on ait pu assister récemment à un renouveau d'intérêt et une activité croissante dans ce domaine, par suite de l'avènement des calculatrices rapides, qui permettent de mener à bien de longs calculs numériques basés sur des modèles de cristaux et de défauts de plus en plus réalistes.

Par ailleurs, la découverte en 1958 de l'effet MÖSSBAUER [2], qui permet une investigation directe du mouvement individuel d'un atome dans un cristal, avait notablement contribué à déplacer le centre d'intérêt des recherches vers l'étude des propriétés individuelles des atomes dans les cristaux.

Les modifications du spectre de phonons d'un cristal, dues à la présence d'impuretés substitutionnelles, sont maintenant relativement bien connues. Un certain nombre de modes de vibration du cristal parfait sont perturbés et voient leurs fréquences augmenter ou diminuer suivant le cas, de quantités relativement faibles. D'autre part, il apparaît dans certains cas des modes exceptionnels de vibration ; modes localisés, modes de gap ou modes résonnants, dont les fréquences sont situées respectivement au-dessus de la fréquence de vibration maximum, dans une bande interdite et à l'intérieur d'une bande permise du spectre de fréquences des phonons du réseau non perturbé. Dans un mode localisé ou un mode de gap, l'amplitude de vibration des atomes est maximum au site d'une impureté et décroît plus vite qu'exponentiellement quand on s'en éloigne. Sa fréquence est d'autant plus élevée que le rapport de la masse de l'impureté à celle de l'atome auquel elle s'est substituée est plus petit et que les constantes de force entre l'impureté et ses proches voisins sont plus élevées par rapport à celles existant dans le cristal non perturbé. Dans un mode résonnant, l'amplitude de vibration ne décroît pas exponentiellement en fonction

de la distance à l'impureté comme dans un mode localisé. Par contre, les amplitudes de vibration de tous les atomes du cristal, en fonction de la fréquence, passent par un maximum aigu à la fréquence du mode résonnant. Si, dans un mode résonnant, l'atome d'impureté vibre effectivement comme dans le cas d'impuretés isotopiques lourdes, initialement envisagé par BROUT et VISSCHER [44], la plus grande augmentation d'amplitude de vibration a lieu pour l'impureté elle-même. Dans ce cas, la fréquence et la largeur du pic de résonance décroissent, tandis que son intensité croît, quand la masse de l'impureté augmente. D'un autre côté, dans un mode résonnant où l'atome d'impureté demeure immobile, l'effet de résonance se fait sentir surtout sur ses proches voisins. Dans ce cas, la fréquence et l'intensité de la résonance sont régies par les variations des forces de couplage entre l'impureté et ses proches voisins ; la résonance est d'autant plus forte que le relâchement des forces de couplage est plus grand.

Dans le cas d'un cristal d'halogénure alcalin contenant des ions négatifs substitutionnels d'hydrogène ou de deutérium, les modes localisés se transforment, dans une opération du groupe de symétrie ponctuel du cristal, suivant les composantes d'un vecteur polaire. Ces modes sont par conséquent actifs en absorption infra-rouge. En fait, bien que l'existence des modes localisés ait été prévue par Lifshitz depuis longtemps déjà, il a fallu attendre jusqu'en 1960 pour qu'ils soient identifiés pour la première fois par SCHAEFFER [3] sur un certain nombre de spectres d'absorption infra-rouge de cristaux d'halogénures alcalins contenant des ions H^- substitutionnels. Depuis les expériences de Schaefer, d'autres expériences similaires ont été réalisées par divers auteurs avec de meilleures résolutions. C'est ainsi que FRITZ [4] a pu établir la structure générale des spectres d'absorption infra-rouge de réseau induits par les centres colorés U dans les cristaux d'halogénures alcalins. Ces spectres

présentent un pic central très prononcé flanqué de deux bandes satellites symétriquement disposées. Le pic central a été attribué aux processus d'absorption à un phonon de mode localisé. D'autre part, Fritz a suggéré une interprétation des bandes satellites comme étant des bandes de somme et de différence auxquelles participe un phonon de mode localisé. Parmi les mécanismes de couplage possibles, on peut citer l'anharmonicité de l'énergie potentielle du cristal ainsi que le moment dipolaire électrique du deuxième ordre. Une étude des bandes satellites peut donc fournir d'utiles renseignements sur l'anharmonicité du potentiel et sur le moment dipolaire électrique du second ordre dans la région de l'impureté. Une telle étude fait l'objet du Chapitre 4 de ce mémoire où nous présenterons une théorie des bandes satellites basées sur des processus d'absorption à deux phonons dont l'un est de mode localisé, l'autre étant un phonon du continuum. Cette théorie tiendra compte à la fois des contributions de l'anharmonicité et du moment dipolaire électrique du second ordre.

L'absorption infra-rouge de réseau constitue un moyen puissant pour l'étude des propriétés vibrationnelles des cristaux. Mais, à cause de l'existence des règles de sélection découlant des propriétés de symétrie du réseau cristallin, seul un nombre limité de modes de vibration qui possèdent des propriétés de transformation appropriées sont actifs en absorption infra-rouge. Or il se trouve que les règles de sélection pour la diffusion Raman sont en général très distinctes de celles pour l'absorption infra-rouge. Par suite, les expériences de diffusion Raman constituent la plupart du temps un excellent complément des expériences d'absorption infra-rouge. Par exemple, pour les cristaux dont aucun atome ne se trouve à un centre d'inversion, tels que ceux de la structure de la blende de zinc, il existe des modes de vibration qui sont à la fois actifs en absorption infra-rouge et en diffusion Raman.

Par ailleurs, pour les cristaux qui possèdent un centre d'inversion, seuls les modes de vibration pairs (désignés couramment par u) sont actifs en absorption infra-rouge tandis que seuls les modes impairs (désignés par g) sont actifs en diffusion Raman.

La diffusion Raman est un effet de faible intensité : le rapport de l'intensité de la lumière diffusée à celle de la lumière incidente est en général de l'ordre de 10^{-6} ou 10^{-7} . Par conséquent, il est nécessaire de pouvoir disposer d'une source lumineuse très intense. Jusqu'à ces dernières années, on a surtout utilisé des lampes à décharge, en particulier la lampe à vapeur de mercure qui émet une radiation intense de nombre d'ondes 39410 cm^{-1} et trois autres radiations moins intenses respectivement à 24710 , 22950 et 18310 cm^{-1} . De telles sources de photons d'énergie relativement élevée sont impropres aux expériences de diffusion Raman sur un grand nombre de cristaux pour lesquels la bande d'énergie électronique interdite a une largeur égale ou inférieure à $2,3\text{ eV}$ environ. Parmi ces cristaux figurent notamment une grande variété de semiconducteurs, ainsi que d'autres cristaux dopés présentant des niveaux d'impureté dans la bande d'énergie électronique interdite. Dans ces conditions, l'invention récente des lasers ne pouvait que susciter un grand intérêt parmi les expérimentateurs. Un faisceau laser est en particulier caractérisé par sa forte intensité et sa haute monochromaticité. En outre, certains lasers peuvent émettre dans le proche infra-rouge et conviennent donc parfaitement aux expériences de diffusion Raman par des cristaux à bande électronique interdite étroite. Signalons à ce propos que le premier spectre Raman d'un semiconducteur (GaP) a été récemment mesuré par HOB DEN et RUSSEL [5], utilisant un laser He-Ne.

Les premières expériences de diffusion Raman par des cristaux dopés ont été récemment réalisées par STEKHANOV et

et ELIASHBERG [6] avec des cristaux de chlorure de potassium contenant des ions substitutionnels Li^+ , Br^- et I^- . Les spectres observés présentent tous un aspect caractéristique inhabituel, attribué par Stekhanov et Eliashberg à la diffusion Raman par des phonons de modes résonnants dûs à la présence des impuretés. Il n'existe cependant à l'heure actuelle aucune interprétation théorique quantitative entièrement satisfaisante de ces spectres.

Nous proposerons au Chapitre 3 de ce mémoire une théorie générale de la diffusion Raman de la lumière par des cristaux contenant des impuretés substitutionnelles. Nous y montrerons que la présence d'impuretés a pour effet de détruire certaines symétries originelles du cristal parfait, ce qui entraîne l'invalidité de certaines règles de sélection pour la diffusion Raman. Il en résulte des modifications notables dans les spectres Raman correspondants, qui peuvent alors servir à étudier certaines propriétés vibrationnelles aussi bien du cristal parfait que du cristal perturbé, ainsi que les caractéristiques dynamiques individuelles de l'atome d'impureté au sein du cristal hôte.

Le plan de ce mémoire est le suivant :

Le Chapitre 2 est constitué par un bref rappel de quelques éléments essentiels de la théorie de la dynamique des réseaux cristallins contenant des impuretés substitutionnelles ponctuelles.

Le Chapitre 3 est consacré à une étude théorique de l'effet Raman du premier ordre des cristaux dopés. La théorie générale élaborée dans la section 3.1 sera développée en détail pour les cristaux des structures du chlorure de sodium et du diamant, respectivement dans les sections 3.2 et 3.3.

Dans le Chapitre 4, nous proposerons une théorie des bandes satellites des spectres d'absorption infra-rouge de

réseau induits par les centres U dans les cristaux d'halogénures alcalins. La théorie générale développée dans la section 4.1 sera appliquée numériquement au cas d'un cristal hôte d'iodure de potassium, dans la section 4.2. La discussion des résultats de la théorie fera l'objet de la section 4.3.

CHAPITRE 2

RAPPEL DE NOTIONS SUR LA DYNAMIQUE DES RESEAUX CRISTALLINS CONTENANT DES IMPURETES SUBSTITUTIONNELLES

Dans le but de fixer les notations qui seront utilisées dans ce mémoire, nous allons commencer par rappeler brièvement dans ce chapitre, quelques éléments de la théorie de la dynamique des réseaux cristallins contenant des impuretés substitutionnelles.

Nous commencerons par préciser l'expression générale de l'hamiltonien du réseau et considérerons successivement, dans les sections 2.1 et 2.2, le cas du réseau parfait et celui du réseau perturbé. Dans chaque cas, nous établirons les équations dynamiques de base et étudierons leurs propriétés générales. Nous préciserons en particulier les relations de clôture et d'orthonormalité auxquelles satisfont les fonctions propres, solutions de ces équations. En écrivant ensuite ces équations sous forme matricielle, nous introduirons la matrice des fonctions de Green pour le cristal parfait et la matrice des fonctions de Green pour le cristal perturbé. Nous établirons leurs relations mutuelles, par l'intermédiaire de la matrice dynamique perturbatrice dont l'expression explicite sera précisée.

Nous terminerons en donnant une formule de développement de la matrice des fonctions de Green pour le cristal perturbé suivant les représentations irréductibles du groupe de symétrie ponctuel au site d'une impureté.

*

*

*

La théorie générale des vibrations des réseaux cristallins a été présentée en détails dans de nombreux livres et articles de revue, notamment dans le livre de BORN et HUANG [7]. La théorie des effets dûs aux défauts de réseau a été en particulier revue et discutée par LIFSHITZ [8], MARADUDIN, MAZUR, MONTROLL et WEISS [9], LUDWIG [10], MARADUDIN, MONTROLL et WEISS [11] et récemment par MARADUDIN [12].

Dans notre mémoire, nous considérons des cristaux non métalliques. Le défaut substitutionnel sera défini comme étant constitué par un atome étranger (impureté) remplaçant un atome du cristal parfait et occupant le même site que ce dernier. Dans tout ce qui suit, nous supposerons que le réseau n'est pas géométriquement déformé au voisinage de l'impureté. Ceci ne constitue en aucune manière une hypothèse restrictive. En effet, en ce qui concerne les propriétés dynamiques du réseau, le principal effet dû à la distorsion du réseau, résultant de la présence d'une impureté, consiste en une modification des constantes de force au voisinage de l'impureté. Cette modification s'ajoute à celle due à la différence des interactions entre l'atome substitué et son voisinage d'une part et entre l'impureté et son voisinage d'autre part. Comme nous déterminerons, dans ce mémoire, les variations des constantes de force à partir des résultats expérimentaux, les effets dûs à la distorsion du réseau sont implicitement inclus dans ces variations et les résultats finaux en tiennent compte.

Dans ces conditions, nous décrirons le réseau perturbé par le vecteur de site périodique

$$\tilde{x}(\ell\kappa) = \tilde{x}(\ell) + \tilde{x}(\kappa) , \quad (2.0.1)$$

où $\tilde{x}(\ell) = \ell_1 \tilde{a}_1 + \ell_2 \tilde{a}_2 + \ell_3 \tilde{a}_3$ est le vecteur de position de l'origine dans la ℓ -maille élémentaire ; $\tilde{a}_1, \tilde{a}_2, \tilde{a}_3$ désignant

un ensemble de trois vecteurs de translation élémentaires du réseau cristallin alors que l_1, l_2, l_3 sont trois nombres entiers qui peuvent être positifs, négatifs ou nuls, Le vecteur $x(\kappa)$ avec $\kappa = 1, 2, \dots, r$, repère la position du κ^{e} atome d'une maille élémentaire à partir d'une origine arbitrairement choisie dans la maille. Soit N le nombre total de mailles élémentaires contenues dans le cristal considéré et r le nombre d'atomes contenus dans une maille élémentaire, nous désignerons respectivement par $M_{l\kappa}$ et par $\underline{u}(l\kappa)$ la masse de l'atome occupant le site $(l\kappa)$ et son déplacement par rapport à sa position d'équilibre.

L'énergie cinétique du cristal est donnée par

$$T = \frac{1}{2} \sum_{l\kappa\alpha} M_{l\kappa} \dot{u}_{\alpha}^2(l\kappa), \quad (2.0.2)$$

où $\dot{u}_{\alpha}(l\kappa)$ est la composante cartésienne α de la dérivée, par rapport au temps, du vecteur déplacement atomique $\underline{u}(l\kappa)$. On suppose que l'énergie potentielle du cristal est une fonction des déplacements atomiques qui peut être développée en série de Taylor suivant les puissances croissantes de ces déplacements comme

$$\begin{aligned} \Phi = \Phi_0 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{l\kappa\alpha \\ l'\kappa'\beta}} \Phi_{\alpha\beta}(l\kappa, l'\kappa') u_{\alpha}(l\kappa) u_{\beta}(l'\kappa') + \\ + \frac{1}{6} \sum_{\substack{l\kappa\alpha \\ l'\kappa'\beta \\ l''\kappa''\gamma}} \Phi_{\alpha\beta\gamma}(l\kappa, l'\kappa', l''\kappa'') u_{\alpha}(l\kappa) u_{\beta}(l'\kappa') u_{\gamma}(l''\kappa'') + \dots \end{aligned} \quad (2.0.3)$$

L'hamiltonien total du réseau cristallin est donné par

$$H = T + \Phi, \quad (2.0.4)$$

où T et Φ ont respectivement les expressions (2.0.2) et (2.0.3). Dans l'approximation harmonique, tous les termes de degrés supérieurs ou égaux à trois sont négligés et l'expression explicite de l'hamiltonien (2.0.4a) s'écrit

$$H = \Phi_0 + \frac{1}{2} \sum_{l\kappa\alpha} M_{l\kappa} \dot{u}_\alpha^2(l\kappa) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{l\kappa\alpha \\ l'\kappa'\beta}} \Phi_{\alpha\beta}(l\kappa, l'\kappa') u_\alpha(l\kappa) u_\beta(l'\kappa'). \quad (2.0.4b)$$

D'autre part, les termes de degrés égaux ou supérieurs à 3 dans l'expression (2.0.3), s'ils existent, caractérisent l'anharmonicité de l'énergie potentielle du cristal.

2.1 Les vibrations du réseau parfait.

Dans l'approximation harmonique, les équations du mouvement du réseau parfait s'écrivent

$$M_\kappa \ddot{u}_\alpha(l\kappa; t) = - \frac{\partial \Phi}{\partial u_\alpha(l\kappa)} = - \sum_{l'\kappa'\beta} \Phi_{\alpha\beta}^{(o)}(l\kappa, l'\kappa') u_\beta(l'\kappa'; t), \quad (2.1.1.)$$

où la masse M_κ de l'atome occupant le site $(l\kappa)$ ne dépend pas de l'indice de maille l et où l'indice (o) dans les constantes de force $\Phi_{\alpha\beta}^{(o)}(l\kappa, l'\kappa')$ indique que celles-ci se rapportent au cristal parfait.

Si on suppose que $u_\alpha(l\kappa)$ est une fonction harmonique du temps, c'est-à-dire

$$u_\alpha(l\kappa; t) = u_\alpha(l\kappa) e^{i\omega t}, \quad (2.1.2)$$

les amplitudes $\{ u_\alpha(l\kappa) \}$ (indépendantes du temps) du cristal non perturbé satisferont aux équations suivantes

$$\sum_{l'\kappa'\beta} \left[M_\kappa \omega^2 \delta_{ll'} \delta_{\kappa\kappa'} \delta_{\alpha\beta} - \Phi_{\alpha\beta}^{(o)}(l\kappa, l'\kappa') \right] u_\beta(l'\kappa') = 0 \quad (2.1.3)$$

dont une solution revêt la forme

$$u_{\alpha}(\ell \kappa) = M_{\kappa}^{-1/2} u_{\alpha}(\kappa) e^{2\pi i \underline{k} \cdot \underline{x}(\ell)}, \quad (2.1.4)$$

où $\underline{u}(\kappa)$ est un vecteur normé de polarisation et où $\underline{k}$ est un vecteur de la première zone de Brillouin du réseau.

En substituant l'expression (2.1.4) dans l'équation (2.1.1), on obtient

$$\sum_{\kappa' \beta} D_{\alpha\beta}(\underline{k}; \kappa \kappa') u_{\beta}(\kappa') = \omega^2 u_{\alpha}(\kappa), \quad (2.1.5)$$

où $D_{\alpha\beta}(\underline{k}; \kappa \kappa')$ est la matrice dynamique du cristal, de dimensions $3r \times 3r$ et dont l'élément $(\alpha \kappa; \beta \kappa')$ a pour expression

$$D_{\alpha\beta}(\underline{k}; \kappa \kappa') = (M_{\kappa} M_{\kappa'})^{-1/2} \sum_{\ell'} \Phi_{\alpha\beta}^{(0)}(\ell \kappa, \ell' \kappa') \exp[-2\pi i \underline{k} \cdot \underline{x}(\ell')]. \quad (2.1.6)$$

Pour que le système d'équations (2.1.3) admette une solution non triviale, le déterminant des coefficients doit être nul,

$$|D_{\alpha\beta}(\underline{k}; \kappa \kappa') - \omega^2 \delta_{\alpha\beta} \delta_{\kappa \kappa'}| = 0. \quad (2.1.7)$$

L'équation (2.1.7) est une équation de degré $3r$ en ω^2 . Pour chaque valeur de κ , elle possède $3r$ solutions désignées par $\omega_j^2(\underline{k})$ avec $j = 1, 2, 3, \dots, 3r$. Pour chaque valeur $\omega^2 = \omega_j^2(\underline{k})$, il existe un vecteur $\underline{e}(\kappa | \underline{k}j)$ dont les composantes constituent une solution du système d'équations (2.1.5) et peuvent être déterminées de manière à satisfaire les relations d'orthonormalité et de clôture suivantes :

$$\sum_{\kappa \alpha} e_{\alpha}^*(\kappa | \underline{k}j) e_{\alpha}(\kappa | \underline{k}j') = \delta_{jj'}, \quad (2.1.8a)$$

$$\sum_j e_{\alpha}^*(\kappa | \tilde{k}j) e_{\beta}(\kappa | \tilde{k}j) = \delta_{\alpha\beta} \delta_{\kappa\kappa'} \quad (2.1.8b)$$

Nous adoptons d'autre part la convention de phase suivante :

$$e_{\alpha}(\kappa | \tilde{k}j) = e_{\alpha}^*(\kappa | -\tilde{k}j) \quad (2.1.9)$$

et ferons aussi usage des fonctions propres $\tilde{W}(\kappa | \tilde{k}j)$ définies par

$$\tilde{W}(\kappa | \tilde{k}j) = \tilde{e}(\kappa | \tilde{k}j) \exp [-2\pi i \tilde{k} \cdot \tilde{x}(\kappa)] \quad (2.1.10)$$

On peut vérifier, à l'aide des relations (2.1.8a, b), que ces fonctions satisfont aux relations d'orthonormalité et de clôture suivantes :

$$\sum_{\kappa, \alpha} \tilde{W}_{\alpha}^*(\kappa | \tilde{k}j) \tilde{W}_{\alpha}(\kappa | \tilde{k}j') = \delta_{jj'} \quad (2.1.11a)$$

$$\sum_j \tilde{W}_{\alpha}(\kappa | \tilde{k}j) \tilde{W}_{\beta}^*(\kappa' | \tilde{k}j) = \delta_{\alpha\beta} \delta_{\kappa\kappa'} \quad (2.1.11b)$$

Pour un réseau cristallin dont chaque ion se trouve à un centre d'inversion, comme par exemple le réseau du chlorure de sodium, les fonctions propres $\tilde{W}$ sont réelles.

Les équations (2.1.3) peuvent s'écrire sous la forme matricielle condensée suivante :

$$\tilde{L} \tilde{u} = 0 \quad (2.1.12)$$

où L est une matrice de dimensions $3rN \times 3rN$ dont les lignes et les colonnes sont repérées par des indices triples $(\ell\kappa\alpha)$ et dont l'expression de l'élément $(\ell\kappa\alpha ; \ell'\kappa'\beta)$ est donnée par celle

figurant entre les crochets de l'éq. (2.1.3). La matrice $\underline{u}$ est une matrice colonne dont les $3rN$ éléments sont constitués par les amplitudes $\{ u_{\alpha}(\ell\kappa) \}$.

2.2 Les vibrations du réseau perturbé.

Dans l'approximation harmonique, l'expression de l'hamiltonien des vibrations du réseau perturbé s'écrit (en omettant l'énergie potentielle statique)

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\ell\kappa\alpha} M_{\ell\kappa} \dot{u}_{\alpha}^2(\ell\kappa) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\ell\kappa\alpha \\ \ell'\kappa'\beta}} \Phi_{\alpha\beta}(\ell\kappa, \ell'\kappa') u_{\alpha}(\ell\kappa) u_{\beta}(\ell'\kappa') . \quad (2.2.1)$$

Si nous supposons encore que les déplacements atomiques dépendent du temps de façon harmonique, l'équation indépendante du temps à laquelle satisfont les amplitudes $u_{\alpha}(\ell\kappa)$ s'écrit

$$\sum_{\ell'\kappa'\beta} \left[M_{\ell\kappa} \omega^2 \delta_{\ell\ell'} \delta_{\alpha\alpha'} \delta_{\alpha\beta} - \Phi_{\alpha\beta}(\ell\kappa, \ell'\kappa') \right] u_{\beta}(\ell'\kappa') = 0 . \quad (2.2.2a)$$

Dans cette équation, $M_{\ell\kappa}$ est la masse de l'atome occupant le site $(\ell\kappa)$ tandis que $\{ \Phi_{\alpha\beta}(\ell\kappa, \ell'\kappa') \}$ sont les constantes de force atomiques du cristal perturbé.

Nous définissons les variations de masses et de constantes de forces dues à la présence de l'impureté respectivement par

$$\Delta M_{\ell\kappa} = M_{\ell\kappa} - M_{\kappa} , \quad (2.2.3a)$$

$$\Delta \Phi_{\alpha\beta}(\ell\kappa, \ell'\kappa') = \Phi_{\alpha\beta}(\ell\kappa, \ell'\kappa') - \Phi_{\alpha\beta}^{(0)}(\ell\kappa, \ell'\kappa') . \quad (2.2.3b)$$

Le système d'équations (2.2.2a) peut s'écrire sous la forme matricielle condensée suivante :

$$(\underline{L} - \underline{\delta L}) \underline{u} = 0 , \quad (2.2.2b)$$

où l'élément $(l\kappa\alpha, l'\kappa'\beta)$ de la matrice $\delta\tilde{L}$ qui décrit la perturbation du cristal parfait, due à la présence de l'atome d'impureté, a pour expression

$$\delta L_{\alpha\beta}(l\kappa, l'\kappa') = -\omega^2 \Delta M_{l\kappa} \delta_{ll'} \delta_{\kappa\kappa'} \delta_{\alpha\beta} + \Delta \Phi_{\alpha\beta}(l\kappa, l'\kappa') . \quad (2.2.4)$$

Le nombre d'éléments non nuls de $\delta\tilde{L}$ est égal à $3n \times 3n$, où n désigne le nombre d'atomes qui sont directement affectés par la présence du défaut, y compris le défaut lui-même. L'ensemble de ces atomes forment ce que nous appellerons, par convention, le sous-espace $\delta\tilde{L}$ du cristal. Dans le cas où l'impureté est considérée comme un simple défaut de masse, le deuxième membre de l'expression (2.2.4) se réduit à son premier terme.

La diagonalisation de l'hamiltonien (2.2.1) est obtenue par la transformation de coordonnées normales suivante :

$$u_{\alpha}(l\kappa) = \left(\frac{\hbar}{2M_{l\kappa}} \right)^{1/2} \sum_s \frac{B_{\alpha}^{(s)}(l\kappa)}{(\omega_s)^{1/2}} (b_s + b_s^+) , \quad (2.2.5a)$$

$$p_{\beta}(l\kappa) = M_{l\kappa} \dot{u}_{\beta}(l\kappa) = \frac{1}{i} \left(\frac{\hbar M_{l\kappa}}{2} \right)^{1/2} \sum_s \omega_s^{1/2} B_{\alpha}^{(s)}(l\kappa) (b_s - b_s^+) , \quad (2.2.5b)$$

où b_s et b_s^+ sont les opérateurs de destruction et de création de phonon tandis que ω_s et $B_{\alpha}^{(s)}(l\kappa)$ désignent respectivement la fréquence et l'amplitude du s^e mode de vibration du cristal perturbé. Ils sont solution de l'équation suivante :

$$\sum_{l'\kappa'\beta} D_{\alpha\beta}(l\kappa, l'\kappa') B_{\beta}^{(s)}(l'\kappa') = \omega_s^2 B_{\alpha}^{(s)}(l\kappa) , \quad (2.2.6a)$$

où $D_{\alpha\beta}(\ell\kappa, \ell'\kappa')$ est l'élément général de la matrice dynamique définie par

$$D_{\alpha\beta}(\ell\kappa, \ell'\kappa') = \frac{\Phi_{\alpha\beta}(\ell\kappa, \ell'\kappa')}{(M_{\ell\kappa} M_{\ell'\kappa'})^{1/2}} \quad (2.2.6b)$$

Les vecteurs propres $\{ \tilde{B}^{(s)}(\ell\kappa) \}$ peuvent être choisis de façon qu'ils soient réels et qu'ils satisfassent aux conditions d'orthonormalité et de clôture suivantes :

$$\sum_{\ell\kappa\alpha} \tilde{B}_{\alpha}^{(s)}(\ell\kappa) \tilde{B}_{\alpha}^{(s')}(\ell\kappa) = \delta_{ss'} \quad , \quad (2.2.7a)$$

$$\sum_s \tilde{B}_{\alpha}^{(s)}(\ell\kappa) \tilde{B}_{\beta}^{(s)}(\ell'\kappa') = \delta_{\ell\ell'} \delta_{\kappa\kappa'} \delta_{\alpha\beta} \quad . \quad (2.2.7b)$$

Nous aurons aussi l'occasion d'utiliser les amplitudes réduites $\{ \tilde{C}^{(s)}(\ell\kappa) \}$ définies par

$$\tilde{C}_{\alpha}^{(s)}(\ell\kappa) = \frac{\tilde{B}_{\alpha}^{(s)}(\ell\kappa)}{M_{\ell\kappa}^{1/2}} \quad . \quad (2.2.8)$$

On peut vérifier qu'elles sont solutions de l'éq. (2.2.2) et qu'elles satisfont aux relations d'orthonormalité et de clôture suivantes :

$$\sum_{\ell\kappa\alpha} M_{\ell\kappa} \tilde{C}_{\alpha}^{(s)}(\ell\kappa) \tilde{C}_{\alpha}^{(s')}(\ell\kappa) = \delta_{ss'} \quad , \quad (2.2.9a)$$

$$\sum_s \tilde{C}_{\alpha}^{(s)}(\ell\kappa) \tilde{C}_{\beta}^{(s)}(\ell'\kappa') = \frac{1}{M_{\ell\kappa}} \delta_{\ell\ell'} \delta_{\kappa\kappa'} \delta_{\alpha\beta} \quad . \quad (2.2.9b)$$

Dans la représentation de Heisenberg, les opérateurs de destruction et de création de phonon sont donnés par :

$$b_s(t) = e^{iHt/\hbar} b_s e^{-iHt/\hbar} = b_s e^{-i\omega_s t}, \quad (2.2.10a)$$

$$b_s^+(t) = e^{iHt/\hbar} b_s^+ e^{-iHt/\hbar} = b_s^+ e^{i\omega_s t}, \quad (2.2.10b)$$

où H est l'hamiltonien des vibrations de réseau du cristal perturbé. Pour une distribution canonique, les moyennes thermiques isochrones des divers produits de ces opérateurs ont les valeurs suivantes :

$$\langle b_s^+ b_{s'} \rangle = \delta_{ss'} n_s, \quad (2.2.11a)$$

$$\langle b_s b_{s'}^+ \rangle = \delta_{ss'} (n_s + 1), \quad (2.2.11b)$$

$$\langle b_s b_{s'} \rangle = \langle b_s^+ b_{s'}^+ \rangle = 0, \quad (2.2.11c)$$

où n_s désigne la fonction de distribution de Bose

$$n_s \equiv n(\omega_s) = \frac{1}{e^{\frac{\hbar \omega_s}{kT}} - 1}, \quad (2.2.11d)$$

$2\pi\hbar$ et k_B étant respectivement la constante de Planck et celle de Boltzmann, T étant la température absolue.

La matrice $\tilde{U}$ des fonctions de Green pour le réseau perturbé est définie [12] comme étant l'inverse de la matrice $(\tilde{L} - \delta\tilde{L})$:

$$\tilde{U} = (\tilde{L} - \delta\tilde{L})^{-1}. \quad (2.2.12a)$$

Son élément $(l\alpha; l'\alpha')$ a pour expression

$$U_{\alpha\beta}(l\alpha, l'\alpha'; \omega^2) = \frac{1}{(M_{l\alpha} M_{l'\alpha'})^{1/2}} \sum_s \frac{B_{\alpha}^{(s)}(l\alpha) B_{\beta}^{(s)}(l'\alpha')}{\omega^2 - \omega_s^2}. \quad (2.2.13)$$

On peut récrire l'expression (2.2.12a) en fonction de la matrice $\tilde{G}$ des fonctions de Green pour le réseau non perturbé dont les éléments sont définis par [11, 48] :

$$\begin{aligned}
 G_{\alpha\beta}(\ell\kappa, \ell'\kappa'; \omega^2) &= L_{\alpha\beta}^{-1}(\ell\kappa, \ell'\kappa'; \omega^2) \\
 &= \frac{1}{N(M_{\kappa} M_{\kappa'})^{\frac{1}{2}}} \sum_{\tilde{k}j} \frac{W_{\alpha}(\kappa | \tilde{k}j) W_{\beta}^*(\kappa' | \tilde{k}j)}{\omega^2 - \omega_j^2(\tilde{k})} \times \\
 &\quad \times \exp[2\pi i \tilde{k} \cdot (\underline{x}(\ell\kappa) - \underline{x}(\ell'\kappa'))].
 \end{aligned}
 \tag{2.2.14}$$

On obtient

$$\tilde{U} = \tilde{G} + \tilde{G} \tilde{\delta L} \tilde{U} .
 \tag{2.2.12b}$$

Nous pouvons alors partitionner les matrices $\tilde{u}$, $\tilde{U}$, $\tilde{G}$, $\tilde{\delta L}$ de la manière suivante :

$$\tilde{u} = \left(\begin{array}{c} \tilde{u}_1 \\ \tilde{u}_2 \end{array} \right) \quad \frac{3n}{3rN - 3n}
 \tag{2.2.15}$$

$$\tilde{U} = \left(\begin{array}{c|c} \tilde{U}_1 & \tilde{U}_{12} \\ \hline \tilde{U}_{21} & \tilde{U}_{22} \end{array} \right) \quad \frac{3n}{3rN - 3n}
 \tag{2.2.15a}$$

$$\tilde{G} = \left(\begin{array}{c|c} \tilde{g} & \tilde{G}_{12} \\ \hline \tilde{G}_{21} & \tilde{G}_{22} \end{array} \right) \quad \frac{3n}{3rN - 3n}
 \tag{2.2.15b}$$

$$\tilde{\delta L} = \left(\begin{array}{c|c} \tilde{\delta \ell} & 0 \\ \hline 0 & 0 \end{array} \right) \quad \frac{3n}{3rN - 3n} ,
 \tag{2.2.15c}$$

où $\tilde{u}_1$, $\tilde{U}_1$, $\tilde{\delta \ell}$ et $\tilde{g}$ sont respectivement les portions des matrices $\tilde{u}$, $\tilde{U}$, $\tilde{\delta L}$ et $\tilde{G}$ dont les éléments sont repérés par un indice de site appartenant au sous-espace $\delta \ell$.

On peut alors récrire l'équation (2.2.12b) pour les seules composantes de $\underline{\underline{U}}$ dont l'indice de site appartient au sous-espace $\delta\ell$ (en omettant l'indice 1 dans $\underline{\underline{U}}_1$). On a

$$\underline{\underline{U}} = \underline{\underline{g}} + \underline{\underline{g}} \delta\ell \underline{\underline{U}} = (\underline{\underline{I}} - \underline{\underline{g}} \delta\ell)^{-1} \underline{\underline{g}} . \quad (2.2.16)$$

De la même façon, les équations du mouvement (2.2.2b) peuvent être réécrites pour les déplacements des seuls atomes directement affectés par la présence de l'impureté (omettant l'indice 1 dans $\underline{\underline{u}}_1$). On obtient

$$\underline{\underline{u}} = \underline{\underline{g}} \delta\ell \underline{\underline{u}} \quad (2.2.17)$$

Désignons maintenant par $\{ \underline{\underline{\psi}}^{(\sigma i)}(\ell_n) \}$ et $\{ \underline{\underline{\zeta}}^{(\sigma i)}(\ell_n) \}$ deux ensembles de vecteurs propres orthonormés, respectivement à droite et à gauche, de la matrice $\underline{\underline{g}} \delta\ell$, correspondant à la même valeur propre $\Lambda_\sigma(\omega^2)$. Elles sont définies par

$$\underline{\underline{g}} \delta\ell \underline{\underline{\psi}}^{(\sigma i)}(\ell_n; \omega^2) = \Lambda_\sigma(\omega^2) \underline{\underline{\psi}}^{(\sigma i)}(\ell_n; \omega^2) , \quad (2.2.18a)$$

$$\left(\underline{\underline{\zeta}}^{(\sigma i)}(\ell_n; \omega^2) \right)^T \underline{\underline{g}} \delta\ell = \Lambda_\sigma(\omega^2) \left(\underline{\underline{\zeta}}^{(\sigma i)}(\ell_n; \omega^2) \right)^T , \quad (2.2.18b)$$

$$\sum_{\sigma i} \underline{\underline{\psi}}_\alpha^{(\sigma i)}(\ell_n) \underline{\underline{\zeta}}_\beta^{(\sigma i)}(\ell_{n'}) = \delta_{\ell\ell'} \delta_{nn'} \delta_{\alpha\beta} , \quad (2.2.19a)$$

$$\sum_{\ell n \alpha} \underline{\underline{\psi}}_\alpha^{(\sigma i)}(\ell_n) \underline{\underline{\zeta}}_\alpha^{(\sigma' i')}(\ell_n) = \delta_{\sigma\sigma'} \delta_{ii'} , \quad (2.2.19b)$$

où T désigne la matrice transposée, tandis que l'indice σ différencie les valeurs propres distinctes et l'indice i , les fonctions propres correspondantes à une même valeur propre. S'il est nécessaire de considérer deux ensembles séparés de vecteurs propres à droite et à gauche de la matrice $\underline{\underline{g}} \delta\ell$, c'est que

celle-ci n'est pas en général symétrique quoique $\underline{g}$ et $\underline{\delta l}$. séparément, le soient.

Il est facile de vérifier que la matrice $(\underline{I} - \underline{g} \underline{\delta l})^{-1}$ peut se décomposer en fonction des valeurs propres $\Lambda_{\sigma}(\omega^2)$ et des vecteurs propres $\underline{\psi}^{(\sigma i)}(l_n; \omega^2)$ et $\underline{\zeta}^{(\sigma i)}(l_n; \omega^2)$ suivant

$$(\underline{I} - \underline{g} \underline{\delta l})^{-1}_{l_n \mu; l'_n \nu} = \sum_{\sigma i} \frac{\underline{\psi}_{\mu}^{(\sigma i)}(l_n; \omega^2) \underline{\zeta}_{\nu}^{(\sigma i)}(l'_n; \omega^2)}{1 - \Lambda_{\sigma}(\omega^2)} . \quad (2.2.20)$$

La forme des vecteurs propres $\underline{\psi}^{(\sigma i)}$ et $\underline{\zeta}^{(\sigma i)}$ pour le cas d'un atome d'impureté en interaction avec ses plus proches voisins par des forces de courte portée a été déterminée à l'aide de la théorie des groupes dans la référence [12]. Un raisonnement plus rigoureux et plus détaillé dû à A.A. MARADUDIN [13] est donné à l'appendice B de ce mémoire avec l'aimable permission de l'auteur.

CHAPITRE 3

EFFET RAMAN DU PREMIER ORDRE DES CRISTAUX DOPES

Nous allons étudier, dans ce chapitre, les aspects théoriques de la diffusion Raman de la lumière par les phonons dans les cristaux dopés, en nous bornant à l'effet du premier ordre.

Nous commencerons, dans la section 3.1, par une brève description du phénomène de diffusion Raman par les phonons. Nous préciserons, en particulier, les diverses règles de sélection qui régissent la diffusion du premier ordre ; sur cette base nous discuterons des caractéristiques des spectres Raman du premier ordre quand le cristal considéré contient des impuretés.

Pour approfondir ces considérations de caractère qualitatif, nous présenterons ensuite une théorie quantitative de la diffusion Raman du premier ordre par les cristaux faiblement dopés. Cette théorie s'applique au cas, très souvent réalisé en pratique, où la fréquence de la lumière incidente est très supérieure à celles des transitions phononiques, d'une part, et n'est proche d'aucune fréquence de transition électronique du cristal, d'autre part. Les résultats généraux obtenus dans la section 3.1 seront développés en détail dans les sections 3.2 et 3.3 pour deux structures cristallines simples représentant respectivement deux catégories de cristaux : ceux n'ayant pas de spectre Raman du premier ordre en l'absence d'impureté et ceux qui en possèdent un quand ils sont parfaits.

Ainsi, nous étudierons de manière approfondie, dans la section 3.2, le cas d'un cristal de la structure du chlorure de sodium. Nous montrerons que la présence d'impuretés donne

effectivement naissance à un spectre Raman du premier ordre non nul présentant, sur un fond continu, un petit nombre de pics caractéristiques. Nous calculerons les contributions à ce spectre des différents modes de vibrations, classés suivant les représentations irréductibles du groupe ponctuel de symétrie du site de l'impureté. Nous retrouverons alors le caractère fortement anisotrope de la diffusion Raman, qui caractérise déjà les cristaux cubiques parfaits. Les résultats montrent en outre que le spectre ne dépend pas de la masse de l'atome d'impureté et dépend de manière appréciable des variations de constantes de force que l'atome d'impureté induit dans son voisinage. L'application numérique de la théorie au cas d'un cristal de KCl montre qu'une décroissance des constantes de force se traduit par un accroissement de l'intensité de diffusion aux hautes fréquences et par un déplacement de tous les pics vers les hautes fréquences. Nous calculerons en particulier le spectre induit par les centres colorés U dans le KCl. En l'absence de résultat expérimental quantitatif approprié, les propriétés globales des spectres prédits par la théorie sont cependant confirmées par les seules expériences réalisées à ce jour : celles de Stekhanov et Eliashberg pour des cristaux de KCl dopés au Li^+ , Br^- et I^- . Nous terminerons la section 3.2 par une discussion sur les possibilités théoriques de détermination, à l'aide de la diffusion Raman, des coefficients de polarisabilité électronique ainsi que des variations de constantes de force atomiques dues aux impuretés dans ce cristal.

Nous étudierons ensuite, dans la section 3.3, le cas d'un cristal de la structure du diamant. Nous établirons les formules qui donnent l'intensité de diffusion Raman du premier ordre quand le cristal contient des défauts de masse aléatoirement distribués. Ces formules seront appliquées numériquement au cas d'un cristal de silicium dopé respectivement à 1% atomique de germanium et de carbone¹². La comparaison des spectres Raman calculés au spectre de fréquence expérimental des

phonons du cristal parfait illustre de manière saisissante les effets généraux prévus par la théorie pour cette catégorie de cristaux. En effet, en présence d'impuretés, le spectre Raman du premier ordre n'est plus un spectre de raie, mais un spectre continu dont la structure révèle nettement les modes résonnants et localisés actifs. En outre, dans le cas du silicium dopé au carbone où il n'existe aucun mode résonnant ailleurs qu'au voisinage immédiat de la fréquence de vibration maximum du cristal parfait, la structure du spectre Raman du premier ordre reflète fidèlement les singularités du spectre de fréquence des phonons du cristal parfait.

La conclusion de ce chapitre 3 sera donc qu'une expérience de diffusion Raman par un cristal dopé peut non seulement servir à l'étude des propriétés vibrationnelles individuelles et collectives des impuretés dans ce cristal, mais permet aussi une investigation des propriétés de vibrations du réseau du cristal parfait lui-même.

*
* * *

3.1 Théorie générale.

L'effet Raman que nous considérons dans ce chapitre est la diffusion inélastique de la lumière par les vibrations de réseau d'un cristal. Le mécanisme de la diffusion est constitué par les fluctuations de la polarisabilité électronique du cristal causées par les vibrations du réseau.

Des mises au point sur les travaux tant expérimentaux que théoriques sur l'effet Raman des cristaux ont été présentés par MENZIES 1953 [14], BHAVAGANTAM 1953 [15], MATHIEU 1956 [16], 1962 [17], MITRA [18], BURSTEIN 1964 [19] et LOUDON 1964 [20].

Dans ce qui suit, nous considérons uniquement l'effet Raman du premier ordre. Il existe une théorie classique de l'effet Raman du premier ordre, à laquelle ont notamment contribué MANDELSTAM, LANDSBERG et LEONTOWITSCH [21], PLACZECK [23] et CABANNES [24]. Un traitement quantique dû à TAMM [22], tenant

formellement compte de la longueur d'onde finie de la lumière, conduit aux mêmes formules pour l'intensité de la lumière diffusée que la théorie classique, sauf un facteur qui décrit la variation avec la température. BORN et ses collaborateurs [25], [26, 27] ont proposé une théorie semi-classique dans laquelle l'effet de la longueur d'onde finie de la lumière a été négligé. Leur méthode s'avère adéquate pour la discussion de l'effet Raman de tous ordres. Elle a donné de bons résultats, en particulier pour des cristaux de la structure du sel marin et du diamant, qui sont les seules structures dont nous approfondirons l'étude dans ce mémoire. Notons cependant que la théorie originelle de BORN n'a pas pu expliquer de façon satisfaisante certaines caractéristiques des spectres Raman de cristaux de la structure de la calcite, ni la variation de l'intensité de diffusion avec la température observée dans un certain nombre d'autres spectres Raman. Pour ces cas, la théorie de BORN a été convenablement étendue et modifiée.

Les divers processus d'interaction qui se produisent dans le système photon-électron-phonon au cours d'une diffusion Raman du premier ordre peuvent être décrits à l'aide d'un certain nombre d'interactions élémentaires entre photons et électrons, électrons et phonons, photons et phonons, ainsi que d'autres interactions d'ordres plus élevés causées notamment par l'anharmonicité du potentiel et le moment électrique dipolaire du second ordre [28]. Les contributions relatives de ces divers processus élémentaires à la polarisabilité électronique du cristal ont été évaluées par LOUDON [20]. Le processus le plus efficace est l'interaction du rayonnement lumineux avec les vibrations de réseau par l'intermédiaire des électrons. Plus précisément, un photon primaire est absorbé par le cristal, qui fait alors une transition d'un état électronique et vibrationnel initial $|N_e n_v\rangle$ à un état électronique et vibrationnel intermédiaire $|N''_e n''_v\rangle$. Ensuite, le cristal fait une transition jusqu'à un état électronique et vibrationnel

final $|N_e n'_v\rangle$ qui diffère seulement de l'état initial par l'addition ou la soustraction d'un phonon, et émet en même temps un photon secondaire. Ces transitions peuvent aussi se produire suivant un ordre différent. Ainsi, si on fait le bilan total, ces processus de diffusion ne changent pas l'état électronique du cristal mais modifient son état vibrationnel par la création ou la destruction d'un phonon.

Comme l'énergie est conservée dans les processus de diffusion Raman, la différence entre la fréquence de la radiation incidente et celle de la radiation diffusée doit être égale à la fréquence du phonon responsable de la diffusion. Cette loi de conservation d'énergie est valable tout aussi bien pour les cristaux imparfaits que pour les cristaux parfaits.

En outre, l'invariance d'un réseau cristallin dans un déplacement suivant un quelconque de ses vecteurs de translation conduit à une deuxième loi de conservation pour les processus de diffusion, qui a le caractère d'une loi de conservation du moment : le vecteur d'onde de la radiation incidente doit être égal à la somme des vecteurs d'onde de la radiation diffusée et du phonon intervenant dans la diffusion. Comme le changement de fréquence de la lumière causé par la diffusion est faible, le nombre d'ondes k de la lumière diffusée est lié à celui de la lumière incidente k_0 par la relation

$$k = 2 k_0 \sin \theta,$$

où 2θ est l'angle de diffusion. En général, le nombre d'onde de la lumière dans un cristal est très faible par rapport au nombre d'onde maximum des phonons ($k_0 \sim 10^{-3} k_{\max}$) [20] ce qui fait que la lumière n'interagit pratiquement qu'avec les phonons de vecteur d'onde essentiellement nul. Dans ce qui suit, nous ferons donc l'approximation qui consiste à remplacer le vecteur d'onde petit (mais non nul) de la lumière par zéro. Ceci est une approximation satisfaisante pour l'étude de l'effet Raman mais en la faisant,

nous perdons la possibilité d'étudier la diffusion Brillouin.

Comme seules les branches optiques du spectre de phonons possèdent des fréquences non-nulles pour $\underline{k} = 0$, le spectre Raman du premier ordre d'un cristal parfait se compose d'un ensemble de raies discrètes symétriquement réparties des deux côtés de la raie centrale de transmission de la lumière incidente. Ces raies sont décalées par rapport à la raie centrale suivant les fréquences $\pm \omega_j(\underline{q})$ des phonons optiques de vecteur d'onde nul. Dans l'approximation harmonique, ces raies sont décrites par des fonctions δ , c'est-à-dire qu'elles sont infiniment étroites et intenses.

Ces deux règles de sélection doivent être complétées par une troisième. En effet, comme conséquence des propriétés de symétrie du cristal, seuls les modes normaux de vibration qui possèdent le type de symétrie approprié sont actifs en diffusion Raman. Les critères pour l'activité en diffusion Raman du premier ordre ont fait l'objet de discussions notamment par BRESTER [29], CABANNES [24], MATHIEU [30], HORNIG [31], et THEIMER [32]. Les cristaux dont chaque atome se trouve à un centre d'inversion ne possèdent pas de spectre du premier ordre (voir le premier paragraphe de la section 3.2.1). Pour les autres cristaux, seuls sont actifs en diffusion Raman les modes normaux qui se transforment comme un tenseur du second ordre dans une opération de symétrie ponctuelle du groupe d'espace du cristal [33]. Cette règle n'est cependant valable que pour les modes qui ne sont pas actifs en absorption infra-rouge, modes dont les fréquences sont essentiellement déterminées par les forces de courte portée. En ce qui concerne les modes actifs en absorption infra-rouge, les règles de sélection pour l'activité en diffusion Raman ne découlent plus de manière simple du groupe de symétrie ponctuelle complet du cristal. Elles dépendent aussi de manière notable des effets additionnels dûs au champ électrique de longue portée induit par les vibrations du réseau

Une discussion sur ces effets se trouve dans la référence [20].

Si un cristal contient des impuretés, sa symétrie translationnelle est détruite, ce qui entraîne l'invalidité de la règle de sélection $\underline{k} = 0$. Il est alors possible d'induire un spectre Raman du premier ordre continu dans des cristaux, tels que ceux de la structure du sel marin, qui n'en possèdent pas s'ils sont parfaits. D'autre part, pour les cristaux possédant un spectre du premier ordre en l'absence d'impuretés, la présence de celles-ci a pour effet de remplacer le spectre de raies original par un spectre continu dont la structure reflètera les singularités du spectre de fréquence du cristal parfait ainsi que les modes localisés et résonnants qui sont actifs en diffusion Raman. Notre but, dans ce chapitre, est d'étudier ces modifications des spectres Raman du premier ordre dues à la présence d'impuretés substitutionnelles. Nous proposerons d'abord, dans la suite de cette section, une théorie générale basée sur celle de Born et de ses collaborateurs. Dans les deux sections suivantes, la théorie générale sera spécialisée respectivement au cas des cristaux de la structure du sel marin contenant des impuretés substitutionnelles isolées et à celui des cristaux de la structure du diamant contenant des défauts de masse aléatoirement distribués.

Nous nous limiterons au cas où la concentration en impuretés est suffisamment faible pour que les interactions mutuelles entre impuretés, par l'intermédiaire de leur champ de vibration, soient faibles et puissent être négligées. Il serait alors raisonnable de supposer que l'intensité totale de diffusion Raman par l'ensemble des atomes d'impureté est égale à celle due à une seule impureté, multipliée par le nombre total d'impuretés n_d .

L'intensité, par unité d'angle solide, de la radiation diffusée de fréquence $\omega_f = \omega_i + \omega$, où ω_i est la fréquence de la radiation incidente, est alors donnée par la formule suivante [7]:

$$I(\omega) = \frac{n_d \omega_i^4}{2\pi c^3} \sum_{\substack{\alpha\beta \\ \gamma\delta}} n_\alpha n_\beta i_{\alpha\gamma, \beta\delta}(\omega) E_\gamma^- E_\delta^+ , \quad (3.1.1)$$

où c est la vitesse de la lumière, $\underline{n}$ est un vecteur de polarisation normé de la radiation diffusée, et E^+ et $E^- = (E^+)^*$ sont les amplitudes respectives des composantes à fréquence positive et négative du champ électrique de la radiation incidente. Les fonctions $i_{\alpha\gamma, \beta\delta}(\omega)$ sont reliées aux composantes de l'opérateur tenseur de polarisabilité électronique $P_{\alpha\beta}$ par

$$i_{\alpha\gamma, \beta\delta}(\omega) = \sum_{mn} \frac{e^{-\beta E_m}}{Z} \langle n | P_{\alpha\gamma}^* | m \rangle \langle m | P_{\beta\delta} | n \rangle \delta \left(\omega - \frac{1}{\hbar} (E_m - E_n) \right), \quad (3.1.2a)$$

où E_m est l'énergie de l'état propre $|m\rangle$ de l'hamiltonien des vibrations du réseau et Z , la fonction de partition vibrationnelle. L'expression (3.1.2a) peut aussi s'écrire

$$i_{\alpha\gamma, \beta\delta}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \langle P_{\beta\delta}(t) P_{\alpha\gamma}^*(0) \rangle , \quad (3.1.2b)$$

où $P_{\alpha\gamma}(t)$ désigne la représentation de Heisenberg de l'opérateur tenseur de polarisabilité électronique. Les crochets angulaires figurant sous l'intégrale de l'expression (3.1.2b) indique une moyenne thermodynamique à effectuer sur l'ensemble canonique décrit par la partie vibrationnelle de l'hamiltonien du cristal.

Dans ce mémoire, nous considérons seulement la diffusion Raman due à une modification du mouvement nucléaire. Nous pouvons donc supposer que l'état électronique du cristal n'est pas altéré par le processus de diffusion. Dans la mesure où ω_i est notablement plus élevée que les fréquences de transition phononique $\omega_{mm'}$, et n'est proche d'aucune fréquence de transition électronique,

le tenseur de polarisabilité électronique a l'expression suivante, dans l'approximation adiabatique (7) :

$$P_{\alpha\beta}(\omega_i, \{\underline{u}\}) = \frac{1}{\hbar} \sum_{N'' \neq 0} \left[\frac{\sum_{m''} \langle 0 | M_{\alpha} | N''m'' \rangle \langle N''m'' | \dot{M}_{\beta} | 0 \rangle}{\omega_{N''0} + \omega_i} + \right. \\ \left. + \frac{\sum_{m''} \langle 0 | M_{\beta} | N''m'' \rangle \langle N''m'' | M_{\alpha} | 0 \rangle}{\omega_{N''0} - \omega_i} \right]. \quad (3.1.3a)$$

Dans l'expression (3.1.3a), $\underline{M}$ est l'opérateur moment dipolaire électrique du cristal, qui dépend à la fois des déplacements nucléaires et des coordonnées électroniques. Le symbole $\{\underline{u}\}$ désigne l'ensemble de tous les déplacements nucléaires. L'état propre total $|Nm\rangle = |N\rangle |m\rangle$ est le produit d'un état propre phononique $|m\rangle$ et d'un état propre électronique $|N\rangle$ qui dépend paramétriquement des coordonnées nucléaires. ω_{N0} est la fréquence de transition du cristal de son état électronique fondamental à l'état $|N\rangle$. Le tenseur $P_{\alpha\beta}(\omega_i, \{\underline{u}\})$ dépend donc paramétriquement des déplacements nucléaires et de la fréquence de la lumière incidente. Il possède les propriétés suivantes :

$$P_{\alpha\beta}(-\omega_i; \{\underline{u}\}) = P_{\alpha\beta}^*(\omega_i; \{\underline{u}\}) \\ P_{\beta\alpha}(\omega_i; \{\underline{u}\}) = P_{\alpha\beta}(-\omega_i; \{\underline{u}\}) = P_{\alpha\beta}^*(\omega_i; \{\underline{u}\}) \quad (3.1.3b)$$

Dans de nombreux cas d'intérêt pratique, la fréquence de la lumière incidente se situe bien au-dessous de la fréquence ω_{N0} de la plus basse transition électronique dans le cristal. Ainsi par exemple, la radiation 6328 Å émise par un laser He-Ne a une énergie de 1,96 eV alors que l'intervalle d'énergie qui

sépare les bandes de valence et de conduction du KCl a été évaluée à 7,6 eV [34]. Par ailleurs, l'énergie du premier état électronique excité d'un ion H^- se substituant à un ion Cl^- dans KCl est évaluée à 5,79 eV au-dessus de son état fondamental [35]. Par conséquent, si, dans l'expression (3.1.3a), nous faisons ω_i égal à zéro, nous n'introduirions qu'une très faible erreur dans nos résultats. Nous le ferons donc ici. Dans cette approximation, en supprimant la dépendance explicite de $P_{\alpha\beta}$ ($0 ; \{ \underline{u} \}$) vis-à-vis des déplacements nucléaires, nous pouvons voir sur les relations (3.1.3b) que $P_{\alpha\beta}$ est un opérateur réel et symétrique par rapport aux indices α et β . Tenant compte de l'expression (3.1.2b), on déduit que les fonctions $i_{\alpha\gamma, \beta\delta}(\omega)$ possèdent les propriétés de symétrie suivantes :

$$i_{\alpha\gamma, \beta\delta} = i_{\gamma\alpha, \beta\delta} = i_{\alpha\gamma, \delta\beta} , \quad (3.1.4a)$$

et

$$i_{\alpha\gamma, \beta\delta} = i_{\beta\delta, \alpha\gamma} . \quad (3.1.4b)$$

D'un autre côté, soit $\underline{S}$ la matrice réelle orthogonale représentant une opération de symétrie qui amène le réseau cristallin sur lui-même tout en laissant fixe le site de l'impureté. La polarisabilité, étant un tenseur de second ordre, se transforme dans une telle opération suivant :

$$P_{\alpha\beta} = \sum_{\mu\nu} S_{\alpha\mu} S_{\beta\nu} P_{\mu\nu} , \quad (3.1.5)$$

et

$$i_{\alpha\gamma, \beta\delta} = \sum_{\mu\nu\rho\sigma} S_{\alpha\rho} S_{\gamma\sigma} S_{\beta\mu} S_{\delta\nu} i_{\rho\sigma, \mu\nu} . \quad (3.1.4c)$$

Ainsi, les fonctions $i_{\alpha\gamma, \beta\delta}$ ont les mêmes propriétés de symétrie que les constantes élastiques.

Les fluctuations de la polarisabilité électronique

causées par les vibrations de réseau sont décrites en développant ses composantes, données par l'expression (3.1.3a), en séries de Taylor suivant les puissances des déplacements nucléaires :

$$P_{\alpha\beta} = P_{\alpha\beta}^{(0)} + \sum_{l\kappa\mu} P_{\alpha\beta,\mu}(l\kappa) u_{\mu}(l\kappa) + \frac{1}{2} \sum_{l\kappa\mu} P_{\alpha\beta,\mu\nu}(l\kappa) u_{\mu}(l\kappa) u_{\nu}(l'\kappa') + \dots$$

$$= P_{\alpha\beta}^{(0)} + P_{\alpha\beta}^{(1)} + P_{\alpha\beta}^{(2)} + \dots \quad (3.1.6)$$

Dans ce développement, les indices α, β, μ, ν désignent les coordonnées cartésiennes, tandis que l'indice double $(l\kappa)$ désigne le site, position d'équilibre de la κ^e espèce d'atome dans la l^e maille élémentaire. Le terme constant $P_{\alpha\beta}^{(0)}$ donne naissance aux processus de diffusion Rayleigh dans lesquels la fréquence ω_f de la radiation diffusée est égale à la fréquence ω_i de la radiation incidente *. Le terme du premier ordre $P_{\alpha\beta}^{(1)}$ conduit à des processus dans lesquels, le changement de fréquence $\omega = \omega_f - \omega_i$ est égal à la fréquence d'un seul phonon optique (diffusion Raman). Le terme du second ordre, $P_{\alpha\beta}^{(2)}$ décrit des processus Raman du second ordre dont le bilan net est la création ou la destruction de deux phonons ou la création d'un phonon et la destruction d'un autre phonon. Comme nous sommes seulement intéressés à la diffusion Raman du premier ordre, nous ne gardons dans le développement (3.1.6) que le terme du premier ordre, c'est-à-dire

$$P_{\alpha\beta} = P_{\alpha\beta}^{(1)} = \sum_{l\kappa\mu} P_{\alpha\beta,\mu}(l\kappa) u_{\mu}(l\kappa) . \quad (3.1.7)$$

* Dans un cristal parfait, le fait que le vecteur d'onde de la lumière incidente n'est pas strictement zéro empêche la diffusion Rayleigh de se produire.

En substituant l'expression de $P_{\alpha\beta}$ donnée par (3.1.7) dans (3.1.2b), nous obtenons

$$i_{\alpha\gamma, \beta\delta}(\omega) = \sum_{\substack{\ell\kappa\mu \\ \ell'\kappa'\nu}} P_{\alpha\gamma, \mu}(\ell\kappa) P_{\beta\delta, \nu}(\ell'\kappa') I_{\mu\nu}(\ell\kappa, \ell'\kappa'; \omega), \quad (3.1.8a)$$

avec

$$I_{\mu\nu}(\ell\kappa, \ell'\kappa'; \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \langle u_{\mu}(\ell\kappa; t) u_{\nu}(\ell'\kappa'; 0) \rangle. \quad (3.1.8b)$$

Si nous remplaçons le déplacement ionique par son développement donné par (2.2.5a), et tenons ensuite compte des propriétés des opérateurs de phonon exprimées par les relations (2.2.10) et (2.2.11), nous pouvons écrire l'expression (3.1.8b)

$$I_{\mu\nu}(\ell\kappa, \ell'\kappa'; \omega) = \frac{\hbar}{(M_{\ell\kappa} M_{\ell'\kappa'})^{1/2}} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \sum_{ss'} \frac{B_{\mu}^{(s)}(\ell\kappa) B_{\nu}^{(s')}(\ell'\kappa')}{2(\omega_s \omega_{s'})^{1/2}} \times \\ \times \left\{ (n_s + 1) e^{-i\omega_s t} + n_s e^{i\omega_s t} \right\}.$$

Après sommation sur s' et intégration par rapport à t , nous obtenons :

$$I_{\mu\nu}(\ell\kappa, \ell'\kappa'; \omega) = \frac{\hbar}{(M_{\ell\kappa} M_{\ell'\kappa'})^{1/2}} \sum_s \frac{B_{\mu}^{(s)}(\ell\kappa) B_{\nu}^{(s)}(\ell'\kappa')}{2 \omega_s} \times \\ \times \left\{ n(\omega_s) \delta(\omega - \omega_s) + [n(\omega_s) + 1] \delta(\omega + \omega_s) \right\} \\ = \text{sgn } \omega \frac{\hbar n(\omega)}{(M_{\ell\kappa} M_{\ell'\kappa'})^{1/2}} \sum_s B_{\mu}^{(s)}(\ell\kappa) B_{\nu}^{(s)}(\ell'\kappa') \delta(\omega^2 - \omega_s^2) \\ = \text{sgn } \omega \frac{\hbar n(\omega)}{\pi} \text{Im } U_{\mu\nu}(\ell\kappa, \ell'\kappa'; \omega^2 - i0),$$

(3.1.9)

où la notation $f(\omega^2 - i0)$ représente $\lim_{\epsilon \rightarrow 0} f(\omega^2 - i\epsilon)$, tandis que $\|U_{\mu\nu}\|$ est la matrice des fonctions de Green pour le cristal perturbé dont l'élément $(\ell\mu, \ell'\nu')$ a l'expression (2.2.13). Tenant compte de (3.1.9), nous pouvons maintenant réécrire l'expression (3.1.8a)

$$i_{\alpha\gamma,\beta\delta}(\omega) = \text{sgn } \omega \frac{\hbar n(\omega)}{\pi} \sum_{\substack{\ell\mu \\ \ell'\nu'}} P_{\alpha\gamma,\mu}(\ell\mu) P_{\beta\delta,\nu}(\ell'\nu') \text{Im } U_{\mu\nu}(\ell\mu, \ell'\nu'; \omega^2 - i0), \quad (3.1.10)$$

où les indices doubles $(\ell\mu)$ et $(\ell'\nu')$ doivent couvrir tous les sites du réseau cristallin.

Le résultat formel exprimé par (3.1.10) est tout-à-fait général et s'applique à tout cristal contenant des défauts substitutionnels isolés. Son évaluation est cependant peu commode car elle exigerait la connaissance explicite des fonctions d'ondes électroniques aussi bien que celle des fréquences et fonctions propres du cristal perturbé. Il est donc utile de faire d'abord quelque approximation avant d'entreprendre les calculs numériques pour des cas concrets. Nous adoptons, dans le présent calcul, un point de vue phénoménologique en considérant les coefficients $P_{\alpha\gamma,\mu}(\ell\mu)$ comme des paramètres à déterminer par l'expérience.

Ce faisant, nous n'avons plus besoin de connaître l'expression explicite des fonctions d'onde électroniques. Seule la connaissance des fréquences et fonctions propres vibrationnelles du cristal est désormais nécessaire. Celles-ci sont maintenant obtenues pour un nombre croissant de cristaux pour lesquels des calculs basés sur des modèles suffisamment réalistes ont pu être menés numériquement à bien grâce à des calculatrices rapides.

Les coefficients $\{ P_{\alpha\gamma, \mu}(\lambda) \text{ et } (\lambda' \lambda'') \}$ satisfont aussi à un certain nombre de relations d'invariance et de symétrie inhérentes à chaque structure cristallographique considérée. Ces relations ainsi que la forme qui en résulte pour les tenseurs $P_{\alpha\gamma, \mu}(\lambda)$, pour les deux cas particuliers étudiés dans les deux prochaines sections, sont obtenues dans l'appendice A de ce mémoire.

3.2 Cristaux de la structure du sel marin contenant des impuretés substitutionnelles isolées.

3.2.1. Théorie. Le réseau spatial d'un cristal de sel marin est cubique à face centrée, avec une base formée par un ion Na^+ et un ion Cl^- séparés par la moitié d'une diagonale principale du cube unité. Chaque ion se trouve à un centre d'inversion pour le réseau. On démontre, dans l'appendice A, que les coefficients de polarisabilité $\{ P_{\alpha\gamma, \mu}(\lambda) \}$ se transforment suivant les composantes d'un tenseur du troisième ordre, dans une opération de symétrie qui amène le cristal sur lui-même. En particulier, dans une inversion, ces coefficients changent simplement de signe. Il en résulte que, pour un cristal parfait de sel marin, tous les coefficients $P_{\alpha\gamma, \mu}(\lambda)$ sont nuls et le cristal ne possède pas de spectre Raman du premier ordre.

Considérons maintenant une impureté que nous supposons, sans nullement restreindre la généralité du calcul, placée à un site pris comme origine des axes de coordonnées. Il est maintenant connu que le modèle de simple défaut de masse pour une impureté substitutionnelle dans un cristal d'halogénure alcalin ne fournit pas une description satisfaisante des propriétés vibrationnelles du cristal perturbé [36], [37], [38]. Dans le calcul objet de la présente section, nous tiendrons donc explicitement compte des modifications de constantes de force au voisinage du site de l'impureté.

Notre hypothèse initiale d'une faible concentration d'impuretés est en fait équivalente à l'assertion que, vis-à-vis du site d'impureté et jusqu'à une certaine distance de ce site, le réseau perturbé garde la même symétrie ponctuelle que le réseau parfait. Ceci veut dire que dans le cas étudié dans cette section, où le cristal hôte a la structure du NaCl, les matrices $\underline{S}$ de l'équation (3.1.4c) appartiennent au groupe ponctuel O_h , que l'ion d'impureté se substitue à un ion positif ou négatif du cristal hôte. Il résulte alors de l'équation (3.1.4c) et de la discussion qui la suit que, dans le cas actuel, les fonctions $i_{\alpha\gamma, \beta\delta}$ ne comportent que trois éléments indépendants qui peuvent être représentés respectivement par

$$i_{xxx}, i_{xxyy} \text{ et } i_{xyxy}$$

dont les expressions sont données par (3.1.10).

L'impureté est encore située à un centre d'inversion, mais tous les autres ions ne le sont plus. Dès lors, les coefficients $\{P_{\alpha\gamma, \mu}(\ell n)\}$ ne sont plus nuls, excepté ceux qui sont associés au site de l'impureté. Cependant, nous supposons que ces coefficients ont des valeurs appréciables seulement aux sites des six proches voisins de l'impureté et qu'ils sont suffisamment faibles pour les autres ions pour qu'ils puissent être négligés. A partir de maintenant, nous attribuons à l'indice de maille ℓ les valeurs conventionnelles 0 pour l'impureté, 1, 2, 3 et $\bar{1}$, $\bar{2}$, $\bar{3}$ pour les proches voisins situés respectivement sur les branches positive et négative des axes de coordonnées. Rangeons les composantes du tenseur $P_{\alpha\gamma, \mu}(\ell n)$ suivant le schéma conventionnel ci-dessous :

$$P_{\alpha\gamma, \mu}(\ell n) = \begin{array}{ccccccccc} xxx & xxy & xxz & yxx & yxy & yxz & zxx & zxy & zxz \\ xyx & xyy & xyz & yyx & yyy & yyz & zyx & zyy & zyz \\ xzx & xzy & xzz & yzx & yzy & yzz & zzx & zzy & zzz \end{array} \quad (3.2.1)$$

On démontre alors dans l'appendice A que les six tenseurs $P_{\alpha\gamma, \mu}(\ell\kappa)$ associés aux six proches voisins de l'ion d'impureté ont les formes du tableau 3.1 (page 45).

Nous allons maintenant porter notre attention sur le calcul des fonctions de Green $U_{\mu\nu}(\ell\kappa, \ell'\kappa'; \omega^2)$. Tenant compte des équations (2.2.16) et (2.2.20), nous avons

$$\text{Im } U_{\mu\nu}(\ell\kappa, \ell'\kappa'; \omega^2) = \text{Im} \sum_{\substack{\sigma i \tau \\ \ell''\kappa''}} \frac{\psi_{\mu}^{(\sigma i)}(\ell\kappa) \zeta_{\tau}^{(\sigma i)}(\ell''\kappa'')}{1 - \Lambda_{\sigma}(\omega^2 - i0)} g_{\tau\nu}(\ell''\kappa'', \ell'\kappa'; \omega^2 - i0). \quad (3.2.2.)$$

Les formes des vecteurs propres $\{\psi^{(\sigma i)}\}$, $\{\zeta^{(\sigma i)}\}$ et des valeurs propres $\{\Lambda_{\sigma}\}$ ont été déterminées dans la référence [12] et dans l'appendice B de ce mémoire. Dans le cas présent d'un réseau de la structure du NaCl, l'ion d'impureté, qu'il soit positif ou négatif, est situé à un site de symétrie O_h et les seuls modes de vibration qui sont actifs en diffusion Raman sont ceux qui appartiennent aux trois représentations irréductibles A_{1g} , E_g et F_{2g} de ce groupe [33]. Il se trouve alors que les vecteurs propres $\psi^{(\sigma i)}$ et $\zeta^{(\sigma i)}$ sont égaux deux à deux pour chaque mode (σi) et sont indépendants de la fréquence ω . Leurs valeurs sont données dans le tableau 3.2 (page 46) où nous avons attribué à σ les valeurs conventionnelles 1, 2, 3 pour les modes A_{1g} , E_g et F_{2g} qui sont respectivement simple, doublement et triplement dégénérés (en particulier, tous ces vecteurs propres ont des valeurs nulles au site de l'impureté, ce qui signifie que, dans ces modes, l'atome d'impureté ne vibre pas). Nous avons trouvé pour les valeurs propres correspondantes, les expressions suivantes :

Tableau 3.1.

	a	0	0	0	b	0	0	0	b
$P_{\alpha\gamma,\mu}(\ell\kappa) =$	0	b	0	c	0	0	0	0	0
	0	0	b	0	0	0	c	0	0
	0	c	0	b	0	0	0	0	0
$P_{\alpha\gamma,\mu}(\ell\kappa) =$	b	0	0	0	a	0	0	0	b
	0	0	0	0	0	b	0	c	0
	0	0	c	0	0	0	b	0	0
$P_{\alpha\gamma,\mu}(3\kappa) =$	0	0	0	0	0	c	0	b	0
	b	0	0	0	b	0	0	0	a

$$P_{\alpha\gamma,\mu}(\bar{\ell}\kappa) = - P_{\alpha\gamma,\mu}(\ell\kappa), \quad \ell = 1, 2, 3 .$$

Tableau 3.2

Représentations irréductibles	A_{1g}	E_g			F_{2g}		
ℓ	$\psi_x^{(11)} \psi_y^{(11)} \psi_z^{(11)}$	$\psi_x^{(21)} \psi_y^{(21)} \psi_z^{(21)}$	$\psi_x^{(22)} \psi_y^{(22)} \psi_z^{(22)}$	$\psi_x^{(31)} \psi_y^{(31)} \psi_z^{(31)}$	$\psi_x^{(32)} \psi_y^{(32)} \psi_z^{(32)}$	$\psi_x^{(33)} \psi_y^{(33)} \psi_z^{(33)}$	
0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	
1	$1/\sqrt{6}$ 0 0	0 0 0	$2/\sqrt{12}$ 0 0	0 0 $1/2$	0 $1/2$ 0	0 0 0	
2	0 $1/\sqrt{6}$ 0	0 $1/2$ 0	0 $-1/\sqrt{12}$ 0	0 0 0	$1/2$ 0 0	0 0 $1/2$	
3	0 0 $1/\sqrt{6}$	0 0 $-1/2$	0 0 $-1/\sqrt{12}$	$1/2$ 0 0	0 0 0	0 $1/2$ 0	

$$\tilde{\psi}^{(\sigma i)}(\ell \kappa) = -\tilde{\psi}^{(\sigma i)}(\ell \kappa) \quad \text{pour } \ell = 1, 2, 3.$$

$$\Lambda_1(x^2) = \beta \left(\frac{M_o}{M_n} \right)^{1/2} \left[g_{xx}(\bar{1}n, 1n; x^2) + 4g_{xy}(\bar{2}n, 1n; x^2) - g_{xx}(1n, 1n; x^2) \right], \quad (3.2.3a)$$

$$\Lambda_2(x^2) = \beta \left(\frac{M_o}{M_n} \right)^{1/2} \left[g_{xx}(\bar{1}n, 1n; x^2) - 2g_{xy}(\bar{2}n, 1n; x^2) - g_{xx}(1n, 1n; x^2) \right], \quad (3.2.3b)$$

$$\Lambda_3(x^2) = \gamma \left(\frac{M_o}{M_n} \right)^{1/2} \left[g_{yy}(\bar{1}n, 1n; x^2) + 2g_{xy}(\bar{2}n, 1n; x^2) - g_{xx}(1n, 1n; x^2) \right], \quad (3.2.3c)$$

où M_n est la masse d'un atome proche voisin de l'impureté et M_o est la masse de l'atome du cristal parfait qui a été remplacé par l'impureté. La fonction de Green $g_{\alpha\beta}(\ell n, \ell' n'; x^2)$ a l'expression suivante :

$$g_{\alpha\beta}(\ell n, \ell' n'; x^2) = \frac{1}{N} \sum_{\underline{k}j} \frac{W_{\alpha}(\underline{n} | \underline{k}j) W_{\beta}(\underline{n}' | \underline{k}j)}{x_{\ell n}^2 - x_j^2(\underline{k})} e^{2\pi i \underline{k} \cdot (\underline{x}(\ell n) - \underline{x}(\ell' n'))}, \quad (3.2.4)$$

où N est le nombre total de mailles élémentaires dans le cristal. Nous avons attribué à l'indice d'espèce atomique $\underline{n}$ la valeur conventionnelle 0 quand il se rapporte à l'atome hôte situé à l'origine et la valeur n quand il se rapporte à un quelconque des proches voisins. Les fréquences sans dimension x , $x_j(\underline{k})$ et les variations de constantes de force sans dimension β, γ sont définies respectivement par

$$x = \frac{\omega}{\omega_L}, \quad x_j(\underline{k}) = \frac{\omega_j(\underline{k})}{\omega_L}, \quad (3.2.5a)$$

$$\beta = \frac{1}{\omega_L^2 (M_o M_n)^{1/2}} \Delta \Phi_{xx}(00, 1n), \quad (3.2.5b)$$

$$\gamma = \frac{1}{\omega_L^2 (M_O M_N)^{1/2}} \Delta \Phi_{yy}(00, 1n) .$$

(3.2.5c)

$\{ \omega_j(\underline{k}) \}$, $\{ \underline{w}(\kappa, \underline{k}_j) \}$ et ω_L sont respectivement les fréquences propres, les vecteurs propres et la fréquence de vibration maximum du cristal non perturbé ; $\underline{x}(\ell\kappa)$ est le vecteur de position habituel des sites du réseau. Les valeurs permises du vecteur d'onde $\underline{k}$ sont déterminées par les conditions aux limites cycliques et sont uniformément réparties dans la première zone de Brillouin avec une densité égale à V , où V est le volume du cristal.

Tenant compte de l'expression (3.2.2.), nous pouvons écrire (3.1.10)

$$i_{\alpha\gamma, \beta\delta}(\omega) = \text{sgn } x \frac{\hbar n(\omega_L x)}{\pi M_N \omega_L^2} \sum_{\substack{\ell\kappa\mu \\ \ell'\kappa'\nu}} P_{\alpha\gamma, \mu}(\ell\kappa) P_{\beta\delta, \nu}(\ell'\kappa') \times$$

$$\times \text{Im} \sum_{\substack{\sigma i \tau \\ \ell''\kappa''}} \frac{\psi_{\mu}^{(\sigma i)}(\ell\kappa) \zeta_{\tau}^{(\sigma i)}(\ell''\kappa'')}{1 - \Lambda_{\sigma}(x^2 - i0)} g_{\tau\nu}(\ell''\kappa'', \ell'\kappa'; x^2 - i0) .$$

(3.2.6)

Définissons les fonctions $h_{\alpha\beta}$, $f_{\alpha\beta}$, λ_{σ} , μ_{σ} et $F_{\alpha\beta}^{(\sigma)}$ respectivement par

$$g_{\alpha\beta}(\ell\kappa, \ell'\kappa'; x^2 - i0) = h_{\alpha\beta}(\ell\kappa, \ell'\kappa'; x) + i\pi f_{\alpha\beta}(\ell\kappa, \ell'\kappa'; x) ,$$

(3.2.7a)

$$\Lambda_{\sigma}(x^2 - i0) = \lambda_{\sigma}(x) + i\pi \mu_{\sigma}(x) ,$$

(3.2.7b)

$$\begin{aligned}
F_{\alpha\beta}^{(\sigma)}(\ell n, \ell' n'; x) &= F \left[g_{\alpha\beta}(\ell n, \ell' n'; x^2), \Lambda_{\sigma}(x^2) \right] = \\
&= \frac{\mu_{\sigma}(x) h_{\alpha\beta}(\ell n, \ell' n'; x) + [1 - \lambda_{\sigma}(x)] f_{\alpha\beta}(\ell n, \ell' n'; x)}{[1 - \lambda_{\sigma}(x)]^2 + \pi^2 \mu_{\sigma}^2(x)}.
\end{aligned}
\tag{3.2.8}$$

L'expression (3.2.6) peut alors s'écrire en fonction de ces fonctions

$$\begin{aligned}
i_{\alpha\gamma, \beta\delta}(x) &= \text{sgn } x \frac{\hbar n(\omega_L x)}{M_n \omega_L^2} \sum_{\ell\ell'\ell''} \sum_{\mu\nu\tau} \sum_{\sigma i} P_{\alpha\gamma, \mu}(\ell n) P_{\beta\delta, \nu}(\ell' n) x \\
&\quad \times \psi_{\mu}^{(\sigma i)}(\ell n) \psi_{\tau}^{(\sigma i)}(\ell'' n) F_{\tau\nu}^{(\sigma)}(\ell'' n, \ell' n; x).
\end{aligned}
\tag{3.2.9}$$

Dans cette expression, les indices de mailles ℓ, ℓ', ℓ'' couvrent les atomes proches voisins avec $n = n$ et l'indice σ couvre les modes actifs en diffusion Raman, c'est-à-dire ceux qui appartiennent aux représentations irréductibles A_{1g}, E_g et F_{2g} pour lesquelles l'indice i prend respectivement les valeurs 1, 1 et 2, et 1, 2 et 3.

Le nombre de fonctions de Green $g_{\alpha\beta}(\ell n, \ell' n'; x^2)$ indépendantes est en fait très restreint, à cause de la haute symétrie du cristal considéré. Seules quatre d'entre elles figurent en définitive dans nos calculs. Elles peuvent être représentées par

$$\begin{aligned}
A &= g_{xx}(\bar{1}n, 1n; x^2), & B &= g_{xy}(\bar{1}n, 2n; x^2), \\
C &= g_{yy}(\bar{1}n, 1n; x^2), & D &= g_{xx}(\bar{1}n, 1n; x^2).
\end{aligned}
\tag{3.2.10}$$

Les fonctions $F^{(\sigma)}(\ell\ell'; x)$ correspondantes qui sont définies par l'équation (3.2.8) peuvent être désignées par les notations suivantes :

$$\begin{aligned} A_{\sigma} &= F(A, \Lambda_{\sigma}), & B_{\sigma} &= F(B, \Lambda_{\sigma}), \\ C_{\sigma} &= F(C, \Lambda_{\sigma}), & D_{\sigma} &= F(D, \Lambda_{\sigma}). \end{aligned} \quad (3.2.11)$$

A l'aide des tableaux 3.1 et 3.2, les sommes figurant dans l'expression (3.2.9) peuvent être facilement effectuées. Nous avons obtenu les résultats suivants :

$$i_{xxxx}(x) = \frac{2\hbar \operatorname{sgn} x}{3M_n \omega_L^2} n(x) \left(pR_1 + \frac{4}{3} qR_2 \right), \quad (3.2.12a)$$

$$i_{xxyy}(x) = \frac{2\hbar \operatorname{sgn} x}{3M_n \omega_L^2} n(x) \left(pR_1 - \frac{2}{3} qR_2 \right), \quad (3.2.12b)$$

$$i_{xyxy}(x) = \frac{2\hbar \operatorname{sgn} x}{3M_n \omega_L^2} n(x) \left(b^2 R_3 \right); \quad (3.2.12c)$$

où

$$p = a^2 + 4ac + 4c^2, \quad q = (a-c)^2; \quad (3.2.13)$$

$$R_1 = A_1 - 4B_1 - D_1, \quad (3.2.14a)$$

$$R_2 = \frac{3}{2} (A_2 + 2B_2 - D_2), \quad (3.2.14b)$$

$$R_3 = 6 (A_3 - 2B_3 - C_3). \quad (3.2.14c)$$

3.2.2. Interprétation des résultats.

Les fonctions R_1 , R_2 et R_3 représentent respectivement les contributions élémentaires des modes A_{1g} , E_g et F_{2g} au spectre Raman du premier ordre.

Il est fréquent que, dans une expérience de diffusion Raman, la lumière incidente et la lumière diffusée soient polarisées. En outre, le faisceau diffusé est en général observé dans une direction perpendiculaire à celle du faisceau incident.

L'intensité totale par unité d'angle solide de la lumière diffusée est donnée par l'expression (3.1.1) où la somme doit être effectuée sur les diverses polarisations des faisceaux incidents et diffusés. Elle est donc proportionnelle à une certaine combinaison linéaire des trois fonctions indépendantes i_{xxxx} , i_{xxyy} et i_{xyxy} . La forme précise de la combinaison linéaire dépend évidemment des directions de polarisation respectives des radiations incidente et diffusée. Quelques-unes de ces combinaisons sont données dans le tableau suivant :

Tableau 3.3

Cas	E	k_E	n	k_n	Intensité proportionnelle à
1	(100)	(010)	(100)	(001)	i_{xxxx}
2	(010)	(100)	(100)	(001)	i_{xyxy}
3	(110)	($\bar{1}10$)	($1\bar{1}0$)	(001)	$\frac{1}{2} (i_{xxxx} - i_{xyxy})$
4	(111)	($01\bar{1}$)	(111)	($2\bar{1}\bar{1}$)	$\frac{1}{3} (i_{xxxx} + 2i_{xxyy} + 4i_{xyxy})$

où $\tilde{E}$ et $\tilde{k}_E$ désignent respectivement le vecteur de polarisation et

la direction de propagation de la lumière incidente, tandis que $\underline{n}$ et $\underline{k}_n$ sont respectivement le vecteur de polarisation et la direction de propagation de la lumière diffusée. L'examen de ce tableau montre immédiatement que la diffusion Raman est anisotrope pour les cristaux considérés qui possèdent pourtant la symétrie cubique. Ceci est d'ailleurs général et déjà connu dans le cas des cristaux parfaits. Au contraire de l'absorption infra-rouge par les cristaux cubiques qui est isotrope, la diffusion Raman par ces mêmes cristaux ne l'est pas. Cette anisotropie de l'effet Raman des cristaux cubiques a été particulièrement étudiée par COUTURE et MATHIEU [39]. Par conséquent, en modifiant convenablement les directions de polarisation des faisceaux incidents et diffusés ainsi que leurs orientations respectives par rapport aux axes de symétrie du cristal, on peut étudier séparément les contributions au spectre Raman des modes appartenant à chaque représentation irréductible.

On voit d'abord que l'expression (3. 2.12c) de i_{xyxy} fait intervenir des modes de vibration F_{2g} seulement. Leur contribution peut donc être mesurée directement, par exemple dans la disposition expérimentale du cas (2) du tableau 3.3. Par contre, les expressions (3.2.12a) et (3.2.12b) font intervenir à la fois les modes A_{1g} et E_g . Il est cependant évident que leur séparation peut s'obtenir par les combinaisons linéaires suivantes :

$$J_1 = \frac{1}{3} (i_{xxxx} + 2i_{xxyy}) = \frac{2\hbar \operatorname{sgn} x}{3M_n \omega_L^2} p_n(x) R_1(x), \quad (3.2.15a)$$

$$J_2 = \frac{1}{2} (i_{xxxx} - i_{xxyy}) = \frac{2\hbar \operatorname{sgn} x}{3M_n \omega_L^2} q_n(x) R_2(x), \quad (3.2.15b)$$

$$J_3 = i_{xyxy} = \frac{2\hbar \operatorname{sgn} x}{3M_n \omega_L^2} b^2 n(x) R_3(x). \quad (3.2.15c)$$

D'après le tableau 3.3, la fonction J_2 , c'est-à-dire la contribution des modes E_g , pourrait être directement mesurée dans la disposition expérimentale (3) alors que la contribution des modes A_{1g} pourrait être déduite de deux mesures séparées, par exemple (1.3) et (2.4).

D'après (3.2.3), (3.2.11), (3.2.14) et (3.2.15), les fonctions $R_1(x)$, $R_2(x)$ et par conséquent $J_1(x)$, $J_2(x)$ ne dépendent que de la variation de constante de force radiale β , tandis que la fonction $R_3(x)$, et donc $J_3(x)$, ne dépendent que de la variation de constante de force transverse γ . Il est aussi intéressant de remarquer que les spectres Raman ne dépendent pas de la masse de l'impureté. La raison en est que dans tous les modes actifs en diffusion Raman, à savoir A_{1g} , E_g et F_{2g} , l'atome d'impureté demeure immobile ; par conséquent, la modification de masse au site de l'impureté n'a aucun effet sur ces modes de vibration.

Nous terminons cette discussion théorique en faisant une remarque sur une éventuelle possibilité expérimentale de détermination des coefficients de polarisabilité a , b , c qui régissent l'intensité absolue de la diffusion. Il ressort de la discussion précédente que, moyennant une orientation convenable du dispositif expérimental, on peut mesurer directement les valeurs absolues des fonctions J_1 , J_2 et J_3 . D'un autre côté, si la fréquence de vibration maximum ω_L du cristal parfait est connue, soit par une mesure expérimentale, soit par une détermination théorique, alors chacune des expressions (3.2.15), de J_1 , J_2 et J_3 ne contient plus qu'un seul paramètre, à savoir p , q et b^2 respectivement. Dès lors, en ajustant les courbes théoriques $J_1(x)$, $J_2(x)$ et $J_3(x)$ aux courbes expérimentales correspondantes, on peut évaluer les valeurs absolues des coefficients p , q et b^2 . Ceci ne détermine cependant pas le signe de b . En outre, on peut voir sur les équations (3.1.13) qu'il existe en général deux solutions

pour (a,c). Le choix entre ces deux solutions devrait être basé sur des critères d'ordre physique. En particulier, des limites inférieures et supérieures pour divers rapports entre a, b et c peuvent être obtenues en calculant les combinaisons linéaires des fonctions i_{xxxx} , i_{xxyy} et i_{xyxy} qui se rapportent à un certain nombre de configurations expérimentales effectivement réalisables et en exprimant ensuite que dans chaque cas, l'intensité totale de la lumière diffusée doit être soit nulle, soit positive, quelle qu'en soit la fréquence. Nous ne nous étendons pas davantage sur cette discussion. Nous ajoutons simplement qu'une détermination expérimentale significative des coefficients de polarisabilité a, b et c nécessiterait aussi une connaissance suffisamment précise de la concentration en impuretés n_d du cristal.

3.2.3. Règles de sommation. Avant d'appliquer la théorie de la section précédente à des cas concrets, nous allons d'abord établir quelques règles de sommation pour l'intensité de diffusion Raman du premier ordre décrite par les fonctions $i_{\alpha\gamma, \beta\delta}(\omega)$.

En tenant compte de (2.2.13), nous pouvons écrire (3.1.10)

$$\begin{aligned}
 i_{\alpha\gamma, \beta\delta}(\omega) &= \hbar \operatorname{sgn} \omega n(\omega) \sum_{\substack{\ell\kappa\mu \\ \ell'\kappa'\nu}} P_{\alpha\gamma, \mu}(\ell\kappa) P_{\beta\delta, \nu}(\ell'\kappa') \frac{1}{(M_{\ell\kappa} M_{\ell'\kappa'})^{1/2}} \times \\
 &\quad \times \sum_s B_{\mu}^{(s)}(\ell\kappa) B_{\nu}^{(s)}(\ell'\kappa') \delta(\omega^2 - \omega_s^2) \\
 &= \hbar \operatorname{sgn} \omega n(\omega) \sum_{\substack{\ell\kappa\mu \\ \ell'\kappa'\nu}} P_{\alpha\gamma, \mu}(\ell\kappa) P_{\beta\delta, \nu}(\ell'\kappa') \frac{1}{(M_{\ell\kappa} M_{\ell'\kappa'})^{1/2}} \times \\
 &\quad \times \sum_s B_{\mu}^{(s)}(\ell\kappa) B_{\nu}^{(s)}(\ell'\kappa') \frac{\delta(\omega - \omega_s) + \delta(\omega + \omega_s)}{2 \omega_s} .
 \end{aligned}
 \tag{3.2.16}$$

Si nous considérons par exemple la partie anti-Stokes du spectre, alors ω est positif. Par conséquent, $\delta(\omega + \omega_s)$ est identiquement nul et l'expression (3.2.16) se réduit à

$$i_{\alpha\gamma, \beta\delta}(\omega) = \hbar \operatorname{sgn} \omega n(\omega) F_{\alpha\gamma, \beta\delta}(\omega) \equiv \frac{2 \hbar}{3M_n \omega_L^2} \operatorname{sgn} \omega n(\omega) f_{\alpha\gamma, \beta\delta}(x), \quad (3.2.17a)$$

où

$$F_{\alpha\gamma, \beta\delta}(\omega) = \sum_{\substack{\ell n \mu \\ \ell' n' \nu}} P_{\alpha\gamma, \mu}(\ell n) P_{\beta\delta, \nu}(\ell' n') \frac{1}{(M_{\ell n} M_{\ell' n'})^{1/2}} x \\ \times \sum_S B_{\mu}^{(S)}(\ell n) B_{\nu}^{(S)}(\ell' n') \frac{\delta(\omega - \omega_s)}{2\omega_s} \quad (3.2.17b)$$

et où la fonction $f_{\alpha\gamma, \beta\delta}(x)$ de la fréquence sans dimension $x (= \omega/\omega_L)$ est définie à partir de la fonction correspondante $F_{\alpha\gamma, \beta\delta}(\omega)$ par l'identité (3.2.17a). Multiplions la fonction $F_{\alpha\gamma, \beta\delta}(\omega)$ par ω et intégrons ensuite le produit par rapport à ω , de zéro jusqu'à l'infini :

$$\int_0^{\infty} d\omega \omega F_{\alpha\gamma, \beta\delta}(\omega) = \int_0^{\infty} d\omega \omega \sum_{\substack{\ell n \mu \\ \ell' n' \nu}} P_{\alpha\gamma, \mu}(\ell n) P_{\beta\delta, \nu}(\ell' n') \frac{1}{(M_{\ell n} M_{\ell' n'})^{1/2}} x \\ \times \sum_S B_{\mu}^{(S)}(\ell n) B_{\nu}^{(S)}(\ell' n') \frac{\delta(\omega - \omega_s)}{2\omega_s}. \quad (3.2.18)$$

En effectuant l'intégration par rapport à ω et en tenant compte des relations de clôture (2.2.7b), nous obtenons finalement la règle de sommation suivante :

$$\int_0^{\infty} dx x f_{\alpha\gamma, \beta\delta}(x) = \frac{3}{4} \sum_{\ell n \mu} P_{\alpha\gamma, \mu}(\ell n) P_{\beta\delta, \mu}(\ell n), \quad (3.2.19)$$

écrite en fonction de la fréquence sans dimension x .

Si les sommes sur ℓ , κ et μ sont effectuées explicitement à l'aide du tableau 3.1, nous obtenons

$$\int_0^{\infty} dx \, x \, f_{xxxx}(x) = 1,5 a^2 + 3 c^2, \quad (3.2.20a)$$

$$\int_0^{\infty} dx \, x \, f_{xxyy}(x) = 3 ac + 1,5 c^2, \quad (3.2.20b)$$

$$\int_0^{\infty} dx \, x \, f_{xyxy}(x) = 3 b^2. \quad (3.2.20c)$$

Ces règles de sommation seront particulièrement utiles pour la vérification des résultats de calculs numériques de la prochaine section.

3.2.4. Applications numériques. Nous allons maintenant illustrer les résultats obtenus dans la section (3.2.1) en les appliquant au cas concret d'un cristal de chlorure de potassium contenant des impuretés substitutionnelles. Nous considérerons les deux cas où les impuretés sont respectivement des ions positifs et négatifs. Dans chaque cas, et d'après la discussion de la section (3.2.1), une espèce donnée d'impureté sera caractérisée par les variations de constantes de force β et γ seulement et non par sa masse. Nous calculerons un certain nombre de spectres pour diverses valeurs de β et γ considérés comme paramètres. Les valeurs numériques de β et γ pour une impureté réelle donnée peuvent être éventuellement déterminées par une méthode dont un bref aperçu est donné à l'appendice B de la référence [41].

Les fréquences propres $\{ \omega_j(\underline{k}) \}$ et les vecteurs propres $\{ \underline{W}(\underline{k}j) \}$ du cristal parfait de KCl que nous avons utilisés dans ce calcul sont ceux calculés par JASWAL [42], sur

la base d'un modèle dû à HARDY [43] (déformation dipole model), pour des valeurs du vecteur d'onde $\tilde{k}$ données par

$$\tilde{k} = \frac{1}{2r_0} \left(\frac{p_x}{20}, \frac{p_y}{20}, \frac{p_z}{20} \right), \quad (3.2.21)$$

où r_0 est la distance à l'équilibre entre deux atomes proches voisins et où p_x , p_y et p_z sont trois entiers qui sont tous à la fois pairs ou impairs et qui satisfont aux conditions suivantes :

$$0 < p_z < p_y < p_x < 20, \quad (3.2.22a)$$

$$p_x + p_y + p_z < 30. \quad (3.2.22b)$$

Il existe 262 ensembles de nombres de ce type et quand on tient compte de toutes leurs transformées par symétrie, ils correspondent à 8000 points à l'intérieur de la première zone de Brillouin du réseau cristallin du NaCl. Les fréquences des modes normaux calculées pour les 262 points à l'intérieur de la zone irréductible (dont le volume est égal à 1/48 de celui de la zone de Brillouin entière) sont d'abord normées puis réduites à la forme sans dimension par division par ω_L , la fréquence de vibration maximum du cristal. La valeur de ω_L calculée avec ce modèle, à 0°K, est [42]

$$\omega_L = 3,957 \cdot 10^{13} \text{ rad/s.}$$

Il résulte des équations (3.2.4) et (3.2.7a) que les fonctions $h_{\alpha\beta}$ et $f_{\alpha\beta}$ ont les expressions suivantes

$$h_{\alpha\beta}(\ell n, \ell' n'; x) = \frac{1}{N} \sum_{\tilde{k}j} \frac{w_{\alpha}(\ell n | \tilde{k}j) w_{\beta}(\ell' n' | \tilde{k}j)}{(x^2 - x_j^2(\tilde{k}))_P} \cos 2\pi \tilde{k} \cdot (\underline{x}(\ell n) - \underline{x}(\ell' n')), \quad (3.2.23a)$$

$$f_{\alpha\beta}(\ell n, \ell' n'; x) = \frac{1}{N} \sum_{\underline{k}j} W_{\alpha}(\underline{n} | \underline{k}j) W_{\beta}(\underline{n}' | \underline{k}j) \cos 2\pi \underline{k} \cdot (\underline{x}(\ell n) - \underline{x}(\ell' n')) \delta(x^2 - x_j^2(\underline{k})),$$

(3.2.23b)

où l'indice P au dénominateur de l'expression (3.2.23a) désigne la valeur principale de Cauchy. On peut vérifier que $h_{\alpha\beta}(\ell n, \ell' n'; x)$, est la transformée de Hilbert de $2x f_{\alpha\beta}(\ell n, \ell' n'; x)$,

$$h_{\alpha\beta}(\ell n, \ell' n'; y) = \int_0^1 dx \frac{2x f_{\alpha\beta}(\ell n, \ell' n'; x)}{(y^2 - x^2)_P} \quad .$$

(3.2.24)

Les fonctions $f_{\alpha\beta}(\ell n, \ell' n'; x)$ définies par l'expression (3.2.23b) sont calculées par sommation directe, utilisant pour la fonction δ la représentation suivante :

$$\delta(x) = \frac{1}{2\Delta} , \quad -\Delta < x < \Delta ;$$

$$= 0 , \quad \text{autrement.}$$

La valeur de Δ a été prise égale à 0,01. Les fonctions $h_{\alpha\beta}(\ell n, \ell' n'; x)$ sont ensuite calculées à partir des fonctions $f_{\alpha\beta}(\ell n, \ell' n'; x)$ par intégration numérique, utilisant la relation (3.2.24). Finalement, les fonctions

$$R_{1T}(x) = n(x) R_1(x) ,$$

$$R_{2T}(x) = n(x) R_2(x) ,$$

$$R_{3T}(x) = n(x) R_3(x)$$

sont calculées pour $T = 300^\circ K$, pour des valeurs positives de x (anti-Stokes) et pour les valeurs suivantes de β et γ , dans chacun des deux cas d'ions d'impureté négatifs et positifs :

$$\beta = -0,10 ; -0,05 ; 0,00 ; 0,05 ; 0,10 ;$$

$$\gamma = -0,05 ; -0,01 ; 0,00 ; 0,01 ; 0,05.$$

La vérification des résultats numériques à l'aide des règles de sommation (3.2.20) donne

$$\int_0^{\infty} dx \, x \, f_{xxxx} (x) = 1,436508 \, a^2 + 0,087043 \, ac + 2,877369 \, c^2,$$

$$\int_0^{\infty} dx \, x \, f_{xxyy} (x) = 0,021761 \, a^2 + 2,877369 \, ac + 1,443037 \, c^2,$$

$$\int_0^{\infty} dx \, x \, f_{xyxy} (x) = 2,997946 \, b^2.$$

La comparaison des valeurs numériques des coefficients figurant aux seconds membres de ces équations à leurs valeurs exactes dans (3.2.20) donne une idée de l'erreur globale résultant des approximations numériques.

Les résultats finaux sont portés sur les figures 1 à 13.

Les solutions des équations

$$\lambda_{\sigma} (x) = 1 \quad (3.2.25)$$

sont les fréquences des modes résonnants de BROUT-VISSCHER [44]. Les fonctions (λ_1/β) , (λ_2/β) et (λ_3/γ) sont représentées respectivement sur les figures 1 et 2 pour les cas des ions d'impureté positifs et négatifs. Les nombres qui figurent sur l'échelle de gauche des ordonnées représentent les valeurs de $(\lambda_{\sigma}/\varphi)$ avec

$$\begin{aligned} \varphi &= \beta & \text{pour } \sigma &= 1, 2, \\ &= \gamma & \text{pour } \sigma &= 3. \end{aligned}$$

Les nombres de l'échelle de droite sont les inverses des précédents, c'est-à-dire qu'ils représentent les valeurs de φ correspondant à $\lambda_{\sigma} = 1$. Pour une courbe $(\lambda_{\sigma}/\varphi)$ donnée, les valeurs de β et γ pour lesquelles il apparaît des modes résonnants sont celles comprises entre le maximum et le minimum absolus de la courbe considérée.

Les spectres $R_{1T}(x)$, $R_{2T}(x)$ et $R_{3T}(x)$ pour diverses valeurs de β et γ sont représentés sur les figures 3 à 13.

On peut y constater notamment les faits suivants :

1) La forme des divers spectres reflète fortement la structure des courbes $(\lambda_{\sigma}/\varphi)$ correspondantes. En particulier, même s'il ne donne pas naissance à un vrai mode résonnant (dont la fréquence doit être solution de l'équation $\lambda_{\sigma}(x) = 1$), un maximum aigu de λ_{σ} à une certaine fréquence x_M peut induire un pic de grandeur notable dans le spectre Raman du premier ordre, à une fréquence voisine de x_M , le décalage par rapport à cette dernière étant causé par une variation non nulle de $\mu_{\sigma}(x)$.

2) Il n'existe pas de différence fondamentale entre les formes des spectres dûs à des ions d'impureté positifs et négatifs, excepté les grandeurs relatives des divers pics dans chaque spectre ainsi que les valeurs de leurs fréquences.

3) Dans chaque cas (respectivement ions d'impureté positifs et négatifs), la décroissance de β et γ entraîne des modifications de même nature pour les spectres. Ces modifications sont :

a) la décroissance de l'aire comprise entre la courbe et l'axe des fréquences x . Cependant, à cause des variations simultanées probables des coefficients de polarisabilité a , b et c , cette décroissance ne représente pas nécessairement une décroissance réelle du flux total d'énergie diffusée, dont l'expression est donnée par

$$\int_0^{\infty} i_{\alpha\gamma, \beta\delta}(\omega) d\omega ;$$

b) une augmentation de l'intensité de diffusion dans la région des hautes fréquences par rapport à celle dans la région des basses fréquences. En particulier, les pics de basse fréquence sont réduits tandis que les pics de haute fréquence deviennent plus importants ;

c) le déplacement de tous les pics vers les hautes fréquences ;

4) L'anisotropie de la diffusion Raman est particulièrement apparente.

Nous avons étudié de manière plus précise le cas des centres U (H^- ou D^-) dans un cristal de KCl. Les valeurs des variations de constantes de force β et γ ont été calculées dans les références [40,41], utilisant les valeurs expérimentales de la fréquence des modes localisés dûs à la substitution d'ions de chlore par des ions d'hydrogène ou de deutérium [3, 45, 46]. Si on suppose nulle la valeur de la variation de constante de force transverse γ (qui est probablement très petite par rapport à celle de la variation de constante de force radiale β), alors on obtient pour β la valeur [40]

$$\beta = 0,084.$$

Ainsi, dans le cas actuel, il n'apparaît pas de vrai mode résonnant car d'après la figure 2, la valeur positive minimum de β pour un ion d'impureté négatif qui produit un mode résonnant est de 0,1231. Les spectres $R_{1T}(x)$, $R_{2T}(x)$ et $R_{3T}(x)$ dûs aux centres U dans KCl sont représentés sur la figure 13. Ils comportent des pics majeurs aux fréquences $x = 0,50$ (dû aux modes A_{1g}), $x = 0,30$ (dû aux modes E_g) et $x = 0,27$ et $0,73$ (dûs aux modes F_{2g}).

Remarque. En ce qui concerne les fonctions $R_{1T}(x)$, nous avons seulement reproduit, dans ce mémoire, le spectre dû aux centres U (figure 13). Ceux que nous avons calculés pour d'autres

valeurs de β associées à des ions d'impureté aussi bien positifs que négatifs, ont des formes semblables à celle du spectre dû aux centres U.

3.2.5. Discussion. Nous avons montré, dans ce qui précède, que les fréquences et les intensités des divers pics des spectres Raman du premier ordre induits par les impuretés dans les halogénures alcalins, dépendent essentiellement des variations de constantes de force au voisinage d'une impureté. Nous avons calculé le spectre dû aux centres U dans KCl, seul cas concret pour lequel nous disposons de valeurs suffisamment précises pour les variations de constantes de force. Or, aucune expérience de diffusion Raman par le KCl contenant des centres U n'a encore été faite. A notre connaissance, les seules expériences de diffusion Raman par des cristaux contenant des défauts substitutionnels, qui ont été réalisées à ce jour, sont celles de STEKHANOV et ELIASHBERG [6], sur des cristaux de KCl dopés au Li^+ , Br^- et I^- . Une vérification expérimentale quantitative des spectres calculés dans ce chapitre n'a donc pas encore pu être effectuée. Cependant, l'examen des spectres obtenus par STEKHANOV et ELIASHBERG (Fig.14 et 15) permet d'ores et déjà de tirer quelques conclusions intéressantes, de caractère qualitatif, sur la validité de nos résultats théoriques.

Les spectres mesurés par STEKHANOV et ELIASHBERG pour les cristaux de KCl dopés au Li^+ , Br^- et I^- présentent tous une même structure générale, dominée par une série quasi-équidistante de pics majeurs plus ou moins résolus, parfois dégénérés en bandes étalées, centrés sur une fréquence fondamentale et aux environs des harmoniques supérieures de celle-ci (Fig.14 et 15). Ainsi, par exemple, le spectre à température ambiante du cristal de KCl dopé à l'iode présente une raie intense et très étroite à la fréquence 200 cm^{-1} , une bande plus étalée et moins intense à 395 cm^{-1} et des bandes d'intensité beaucoup plus faible aux environs de 130 et 295 cm^{-1} . Quand la

température augmente, l'intensité de la raie à 200 cm^{-1} demeure pratiquement constante, tandis que celle de la bande à 395 cm^{-1} diminue jusqu'à devenir très faible à 200°C . Un spectre intense du 2ème ordre caractéristique du réseau parfait a d'ailleurs été observé à 300°C , alors qu'il est pratiquement inexistant à température ambiante. Le spectre du cristal de KCl dopé au brome comporte une raie intense à 190 cm^{-1} et de faibles bandes aux environs de 265 et 340 cm^{-1} , tandis que celui du cristal dopé au lithium présente une raie intense à 198 cm^{-1} et des bandes de moindre intensité aux environs de 290 cm^{-1} et 380 cm^{-1} (A titre de comparaison, notons que la fréquence de vibration maximum du cristal parfait citée dans la référence [6] est de 230 cm^{-1}). STEKHANOV et ELIASHBERG ont suggéré que la structure inhabituelle des spectres Raman qu'ils ont observés est due à la diffusion de la lumière par des modes qu'ils appellent quasi-locaux et qui ne seraient autre chose que les modes résonnants que nous avons définis au début de ce mémoire.

La variation des spectres avec la température telle qu'elle a été observée dans les expériences de STEKHANOV et ELIASHBERG n'a pas permis d'établir de façon certaine si les divers pics observés proviennent des processus de diffusion du premier ou du second ordre [6,47]. En outre, d'après nos résultats, les spectres Raman des réseaux cristallins de la structure du NaCl dépendent fortement des polarisations des faisceaux incident et diffusé, aussi bien que de leurs orientations respectives par rapport aux axes cristallographiques. Or STEKHANOV et ELIASHBERG n'ont donné, dans leurs articles [6], aucune indication sur la configuration géométrique de leur dispositif expérimental. Une comparaison globale entre les spectres Raman observés par ces auteurs et ceux que nous avons calculés pour diverses valeurs de β et γ permet cependant de dégager les faits suivants :

1) Les spectres observés dûs aux ions d'impureté positifs Li^+ sont semblables à ceux dûs aux ions d'impureté négatifs Br^- et I^- , conformément à nos résultats.

2) La présence, dans les spectres calculés, de pics centrés aux environs des fréquences $x_1 = 0,3$; $x_2 = 0,5$ et $x_3 = 0,7$ n'est pas incompatible avec la structure des spectres observés, qui comportent des pics aux environs de 130 cm^{-1} et 200 cm^{-1} (correspondant respectivement à $x = 130/230 = 0,56$ et $x = 200/230 = 0,87$). Par ailleurs, il est probable que des processus du second ordre pourraient donner naissance à des pics aux fréquences $x_i \pm x_j$ ($i, j = 1, 2, 3$). En particulier, les combinaisons $x_1 + x_3$ et $2x_2$ donneraient des pics dans la zone des fréquences proches de la fréquence maximum du cristal hôte parfait où un fort pic a été observé ($x = 0,76$).

3) Enfin, il faut aussi tenir compte du fait que certains décalages de fréquence pourraient être dûs à l'approximation des proches voisins ainsi qu'au modèle dynamique du réseau cristallin parfait que nous avons utilisé et qui a donné la valeur 210 cm^{-1} pour la fréquence maximum ω_L , au lieu de la valeur 230 cm^{-1} citée par STEKHANOV et ELIASHBERG [6]. En outre, rappelons que nous avons utilisé les valeurs à 0°K du modèle au lieu de celles à 300°K .

Telle qu'elle vient d'être présentée ici, notre étude a déjà pu montrer l'intérêt (au moins théorique) de la diffusion Raman en tant que moyen d'investigation des propriétés des défauts substitutionnels. En effet, le caractère anisotrope de la diffusion par les cristaux cubiques permet une étude séparée de chaque type de modes de vibration. Un ajustement des spectres théoriques aux spectres mesurés pourrait fournir les ordres de grandeur des coefficients de polarisabilité a , b et c alors que les intensités relatives des divers pics pourraient nous renseigner sur les valeurs des modifications de constantes de force au voisinage immédiat du site d'impureté. Il est particulièrement intéressant, à ce propos, de remarquer que, dans

le cas considéré ici, les modifications des constantes de force radiale β et transverse γ pourraient être étudiées séparément. Le degré de validité de ces diverses déterminations dépendrait essentiellement de la qualité et de la précision des mesures réalisables.

3.3. Cristaux de la structure du diamant contenant des défauts de masse aléatoirement distribués.

3.2.1. Théorie. Le réseau spatial du diamant est cubique à faces centrées avec une base de deux atomes séparés par un quart de la diagonale principale du cube unité. Nous supposons que le cristal parfait satisfait à la condition aux limites cycliques. Dans cette section, les deux sous-réseaux seront désignés respectivement par $\kappa = 1$ et $\kappa = 2$. Sans restreindre la généralité, nous supposons que l'origine des axes de coordonnées coïncide avec le site $(\kappa) = (01)$ du réseau et que les axes de coordonnées sont respectivement parallèles aux arêtes du cube unité. Dans un cristal de la structure du diamant, aucun atome ne se trouve à un centre d'inversion du réseau. Le cristal parfait possède donc un spectre Raman du premier ordre qui, dans l'approximation harmonique, se compose d'un groupe de raies infiniment étroites et intenses (fonctions δ).

Supposons maintenant que le cristal contient des impuretés substitutionnelles aléatoirement distribuées sur les sites du réseau. La fonction $\text{Im } U_{\mu\nu}(\kappa, \kappa'; \omega^2 - i0)$ qui figure dans l'expression (3.1.10) est en général continue en ω . Le spectre de raies de la diffusion Raman du premier ordre par le cristal parfait sera donc remplacé par un spectre continu. Pour simplifier les calculs, nous décrivons le réseau complètement désordonné en faisant les approximations suivantes ;

1) Soit p la concentration atomique en impuretés ($0 < p < 1$), et soient respectivement M et M' la masse de l'atome hôte et celle de l'impureté. L'impureté est considérée comme un simple

défaut de masse, c'est-à-dire que nous négligeons complètement les variations de constantes de force qui peuvent éventuellement résulter de la présence des impuretés. Nous décrivons la distribution aléatoire des impuretés en postulant que la masse $M_{\ell\kappa}$ d'un atome situé à un site $(\ell\kappa)$ quelconque a la valeur

$$\begin{aligned} M_{\ell\kappa} &= M' \text{ avec la probabilité } p, \\ &= M \text{ avec la probabilité } 1-p. \end{aligned}$$

2) Strictement parlant, les coefficients de polarisabilité $\{ P_{\alpha\beta, \mu}(\ell\kappa) \}$ ont des valeurs différentes suivant que le site $(\ell\kappa)$ auquel ils sont associés est occupé par une impureté ou un atome hôte. Nous faisons l'approximation qu'ils ont les mêmes valeurs dans les deux cas, c'est-à-dire :

$$P_{\alpha\beta, \mu}(\ell\kappa) = P_{\alpha\beta, \mu}(0\kappa) \quad \text{pour tout } \ell. \quad (3.3.1)$$

Ces valeurs ne sont pas nécessairement celles des coefficients de polarisabilité du cristal parfait hôte. Notre approximation est tout simplement équivalente au remplacement des valeurs réelles du coefficient $P_{\alpha\beta, \mu}(\ell\kappa)$ associé à un site déterminé $(\ell\kappa)$ par la valeur moyenne de ce coefficient prise sur tous les sites du cristal. Comme pour le cas étudié dans la section 3.2, nous considérons les coefficients $\{ P_{\alpha\beta, \mu}(\ell\kappa) \}$ comme des paramètres à déterminer par l'expérience.

Il résulte en particulier de ces diverses approximations que le réseau du cristal perturbé possède encore les mêmes symétries que le cristal hôte parfait. Par conséquent, les tenseurs $\{ P_{\alpha\beta, \mu}(0\kappa) \}$ gardent les mêmes formes que ceux du cristal parfait, formes qui sont déterminées à l'appendice A (voir aussi la référence [71]).

Ainsi, le tenseur $P_{\alpha\beta, \mu}(01)$ n'a qu'un seul élément indépendant dont nous désignons la valeur par a . Les seules composantes non nulles sont :

$$\begin{aligned}
P_{xy,z} (01) &= P_{xz,y} (01) = P_{yx,z} (01) = P_{yz,x} (01) \\
&= P_{zx,y} (01) = P_{zy,x} (01) = a \quad . \quad (3.3.2)
\end{aligned}$$

D'autre part, les deux sous-réseaux peuvent être permutés au moyen d'une inversion par rapport à l'origine suivie d'une translation suivant un vecteur $(L/4; L/4, L/4)$ où L est le côté du cube unité. Comme les composantes d'un tenseur du troisième ordre changent leur signe dans une inversion et demeurent in-variantes dans une translation, on doit avoir

$$P_{\alpha\beta, \mu} (02) = -P_{\alpha\beta, \mu} (01) \quad . \quad (3.3.3)$$

Il résulte alors de (3.3.2) et (3.3.3) ainsi que des propriétés générales de symétrie des tenseurs $P_{\alpha\beta, \mu} (\ell\kappa)$ et $i_{\alpha\gamma, \beta\delta} (\omega)$ exprimées par (3.1.3b), (3.1.4a, b, c) et (3.1.5) que dans le cas présent, le tenseur $i_{\alpha\gamma, \beta\delta} (\omega)$ n'a qu'une seule composante indépendante. Elle peut être représentée par $i_{xy,xy} (\omega)$ et son expression, donnée par (3.1.8a;b), est

$$\begin{aligned}
i_{xy,xy} (\omega) &= \frac{1}{2\pi} \sum_{\substack{\ell\kappa\mu \\ \ell'\kappa'\nu}} P_{xy,\mu} (0\kappa) P_{xy,\nu} (0\kappa') \times \\
&\times \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \langle u_{\mu} (\ell\kappa; t) u_{\nu} (\ell'\kappa'; 0) \rangle \quad . \quad (3.3.4)
\end{aligned}$$

Le déplacement atomique peut être développé en fonction des opérateurs de création et de destruction de phonon, b_{kj}^+ et b_{kj} , suivant [48]

$$u_{\alpha} (\ell\kappa) = \left(\frac{\hbar}{2NM} \right)^{1/2} \sum_{\tilde{k}j} \frac{e_{\alpha} (\kappa | \tilde{k}j)}{(\omega_j (\tilde{k}))^{1/2}} \exp [2\pi i \tilde{k} \cdot \tilde{x} (\ell)] A_{\tilde{k}j} \quad , \quad (3.3.5)$$

où

$$A_{\underline{k}j} = b_{\underline{k}j} + b_{-\underline{k}j}^+ = A_{-\underline{k}j}^+ \quad . \quad (3.3.6)$$

Après substitution de l'expression (3.3.5) dans l'expression (3.3.4), cette dernière devient

$$i_{xy,xy}(\omega) = \sum_{\substack{\ell \mu \\ \ell' \mu' \nu}} P_{xy,\mu}(0\omega) P_{xy,\nu}(0\omega') \frac{\hbar}{2NM} \sum_{\substack{\underline{k} \\ \underline{j}}} \sum_{\substack{\underline{k}' \\ \underline{j}'}} \frac{e_{\mu}(\omega | \underline{k}j) e_{\nu'}^*(\omega' | \underline{k}'j')}{(\omega_j(\underline{k}) \omega_{j'}(\underline{k}'))^{1/2}} \times \\ \times \exp [2\pi i(\underline{k} \cdot \underline{x}(\ell) - \underline{k}' \cdot \underline{x}(\ell'))] \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \langle A_{\underline{k}j}(t) A_{-\underline{k}'j'}(0) \rangle , \quad (3.3.7)$$

où nous avons utilisé la convention de phase exprimée par la relation (2.1.9). Les sommations sur ℓ et ℓ' s'effectuent à l'aide de la relation

$$\sum_{\ell} e^{2\pi i \underline{k} \cdot \underline{x}(\ell)} = N \Delta(\underline{k}) , \quad (3.3.8)$$

où $\Delta(\underline{k}) = 1$ si $\underline{k}$ est égal à un vecteur de translation arbitraire du réseau réciproque et $\Delta(\underline{k}) = 0$ autrement. Nous obtenons

$$i_{xy,xy}(\omega) = \frac{\hbar N}{4\pi M} \sum_{\substack{\ell \mu \\ \ell' \mu' \nu}} P_{xy,\mu}(0\omega) P_{xy,\nu}(0\omega') \sum_{\substack{\underline{k} \\ \underline{j}}} \sum_{\substack{\underline{k}' \\ \underline{j}'}} \frac{e_{\mu}(\omega | \underline{k}j) e_{\nu'}^*(\omega' | \underline{k}'j')}{(\omega_j(\underline{k}) \omega_{j'}(\underline{k}'))^{1/2}} \times \\ \times \Delta(\underline{k}) \Delta(\underline{k}') \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \langle A_{\underline{k}j}(t) A_{-\underline{k}'j'}(0) \rangle . \quad (3.3.9)$$

D'après (3.3.2), la seule composante $P_{xy, \mu}(0\kappa)$ non nulle est $P_{xy, z}(0\kappa)$. Par conséquent, les sommes sur μ et ν dans l'expression (3.3.9) se réduisent au seul terme pour lequel $\mu = \nu = z$. Après sommation sur $\underline{k}$ et $\underline{k}'$, l'expression (3.3.9) devient donc

$$i_{xy, xy}(\omega) = \frac{\hbar N}{4\pi M} \sum_{\kappa \kappa'} P_{xy, z}(0\kappa) P_{xy, z}(0\kappa') \sum_{j j'} \frac{e_z(\kappa | 0j) e_z^*(\kappa' | 0j')}{(\omega_j(0) \omega_{j'}(0))^{1/2}} \times$$

$$\times \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \langle A_{0j}(t) A_{0j'}(0) \rangle . \quad (3.3.10)$$

Introduisons un coefficient $C_{xy}(j)$ défini par

$$C_{xy}(j) = \sum_{\kappa} P_{xy, z}(0\kappa) e_z(\kappa | 0j)$$

$$= a[e_z(1 | 0j) - e_z(2 | 0j)] . \quad (3.3.11)$$

L'expression (3.3.10) peut alors s'écrire

$$i_{xy, xy}(\omega) = \frac{\hbar N}{4\pi M} \sum_{j j'} \frac{C_{xy}(j) C_{xy}(j')}{(\omega_j(0) \omega_{j'}(0))^{1/2}} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \langle A_{0j}(t) A_{0j'}(0) \rangle . \quad (3.3.12)$$

Si j se rapporte à un mode acoustique, on a [11]

$$\frac{e_\alpha(1 | 0j)}{\sqrt{M_1}} = \frac{e_\alpha(2 | 0j)}{\sqrt{M_2}} \quad (3.3.13)$$

et les coefficients $C_{xy}(j)$ correspondants sont nuls. Ainsi, dans la présente approximation, les modes acoustiques ne contribuent pas à la diffusion Raman. Pour la structure du diamant, les vecteurs propres des modes optiques à vecteur d'onde nul ($j = 1, 2, 3$) sont triplement dégénérés et peuvent être choisis comme suit [49] :

$$\begin{aligned} e_{\alpha}(1|\underline{0}j) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \delta_{\alpha j} , \\ e_{\alpha}(2|\underline{0}j) &= -\frac{1}{\sqrt{2}} \delta_{\alpha j} . \end{aligned} \quad (3.3.14)$$

Il résulte de (3.3.14) et (3.3.11) que

$$\begin{aligned} C_{xy}(1) &= 0 , \\ C_{xy}(2) &= 0 , \\ C_{xy}(3) &= a\sqrt{2} . \end{aligned} \quad (3.3.15)$$

Par conséquent, les sommes sur j et j' dans l'expression (3.3.12) se réduisent au seul terme pour lequel $j = j' = 3$:

$$i_{xy,xy}(\omega) = \frac{\hbar Na^2}{2\pi M \omega_3(\underline{0})} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \langle A_{\underline{0}3}(t) A_{\underline{0}3}(0) \rangle . \quad (3.3.16a)$$

En fait, comme nous le verrons un peu plus loin sur l'expression (3.3.45a), la fonction de corrélation $\langle A_{\underline{0}j}(t) A_{\underline{0}j}(0) \rangle$ associé à un mode optique ne dépend de l'indice j que par l'intermédiaire de la fréquence $\omega_j(\underline{0})$ et ne contient pas, dans son expression, le vecteur propre correspondant. A cause de la triple dégénérescence des modes optiques à vecteur d'onde nul dans les cristaux de la structure du diamant, nous pouvons donc tout aussi bien écrire l'expression (3.3.16a)

$$i_{xy,xy}(\omega) = \frac{\hbar N a^2}{2\pi M \omega_j(\underline{Q})} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} < A_{\underline{Q}j}(t) A_{\underline{Q}j}(0) > . \quad (3.3.16b)$$

où j se rapporte à n'importe laquelle des trois branches optiques.

Cette expression est valable pour une configuration quelconque de la distribution des impuretés sur les sites du réseau. Cependant, nous ne connaissons pas la vraie configuration pour le cristal dopé considéré. Le mieux que nous puissions faire c'est donc de supposer une égale probabilité pour toutes les configurations de distribution des atomes d'impureté sur les sites du réseau, qui sont compatibles avec les probabilités d'occupation postulées au début de cette section. Nous prenons ensuite la moyenne de la fonction de corrélation $< A_{\underline{Q}j}(t) A_{\underline{Q}j}(0) >$ sur toutes ces configurations, c'est-à-dire que nous remplaçons l'expression (3.3.16b) par

$$i_{xy,xy}(\omega) = \frac{\hbar N a^2}{2\pi M \omega_j(\underline{Q})} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} < A_{\underline{Q}j}(t) A_{\underline{Q}j}(0) >_A , \quad (3.3.17)$$

où l'indice A désigne la moyenne de configuration.

Nous calculons la transformée de Fourier de la fonction de corrélation de l'expression (3.3.17) de la manière suivante, par une extension d'une méthode utilisée par Maradudin pour calculer le spectre d'absorption infra-rouge de cristaux ioniques désordonnés [48]

Considérons d'abord la fonction

$$I(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} < A_{\underline{Q}j}(t) A_{\underline{Q}j}(0) > . \quad (3.3.18)$$

La moyenne thermodynamique d'un opérateur O sur l'ensemble canonique décrit par l'hamiltonien H peut être exprimée en fonction des états propres $\{ |m\rangle \}$, d'énergie $\{ E_m \}$, de l'hamiltonien H suivant

$$\langle O \rangle = \frac{\text{Tr } e^{-\beta H} O}{\text{Tr } e^{-\beta H}} = \frac{\text{Tr } e^{-\beta H} O}{Z} = \frac{1}{Z} \sum_m e^{-\beta E_m} \langle m | O | m \rangle . \quad (3.3.19)$$

Revenons à l'expression (3.3.18). Si nous utilisons l'expression explicite de la représentation de Heisenberg pour l'opérateur $A_{Qj}(t)$, puis exprimons la moyenne thermique $\langle A_{Qj}(t) A_{Qj}(0) \rangle$ suivant (3.3.19) et effectuons enfin l'intégration par rapport à t , l'expression (3.3.18) devient

$$I(\omega) = \frac{2\pi}{Z} \sum_{mn} e^{-\beta E_m} \langle m | A_{Qj} | n \rangle \langle n | A_{Qj} | m \rangle \delta \left(\omega - \frac{1}{\hbar} (E_m - E_n) \right) . \quad (3.3.20)$$

D'un autre côté, considérons la fonction de la variable réelle u définie par

$$F(\underline{k}j, \underline{k}'j' ; u) = \langle T A_{\underline{k}j}(u) A_{-\underline{k}'j'}(0) \rangle, \quad -\beta < u < \beta , \quad (3.3.21)$$

où T est l'opérateur d'ordre suivant u , qui ordonne un produit de facteurs dépendant de u de telle manière que les arguments croissent de droite à gauche. $A_{\underline{k}j}(u)$ est défini par

$$A_{\underline{k}j}(u) = e^{uH} A_{\underline{k}j} e^{-uH} , \quad (3.3.22)$$

où H est l'hamiltonien du cristal perturbé. La fonction $F(\underline{k}j, \underline{k}'j' ; u)$ est périodique en u , de période β , et peut être développée en série de Fourier suivant

$$\begin{aligned}
F(\underline{k}j, \underline{k}'j'; u) &= \sum_{\ell=-\infty}^{\infty} A_{\ell}(\underline{k}j, \underline{k}'j') \exp\left(\frac{2\pi i \ell u}{\beta}\right) \equiv \\
&\equiv \sum_{\ell=-\infty}^{\infty} A(\underline{k}j, \underline{k}'j'; i\omega_{\ell}) e^{i\hbar u \omega_{\ell}} ,
\end{aligned}
\tag{3.3.23}$$

où

$$\omega_{\ell} = \frac{2\pi\ell}{\beta\hbar} , \quad -\beta < u < \beta .
\tag{3.3.24}$$

Les coefficients de Fourier $A(\underline{k}j, \underline{k}'j'; i\omega_{\ell})$ sont donnés par

$$A(\underline{k}j, \underline{k}'j'; i\omega_{\ell}) = \frac{1}{\beta} \int_0^{\beta} F(\underline{k}j, \underline{k}'j'; u) e^{-i\hbar u \omega_{\ell}} du ,
\tag{3.3.25}$$

$$A(\underline{k}j, \underline{k}'j'; i\omega_{\ell}) = \frac{1}{\beta\hbar Z} \sum_{mn} e^{-\beta E_m} \langle m | A_{\underline{k}j} | n \rangle \langle n | A_{-\underline{k}'j'} | m \rangle \frac{e^{\beta(E_m - E_n) - 1}}{\frac{1}{\hbar}(E_m - E_n) - i\omega_{\ell}} .
\tag{3.3.26}$$

A partir de l'expression (3.3.26) de $A(\underline{k}j, \underline{k}'j'; i\omega_{\ell})$, on peut construire une fonction $A(\underline{k}j, \underline{k}'j'; z)$ de la variable complexe en remplaçant $i\omega_{\ell}$ par z :

$$A(\underline{k}j, \underline{k}'j'; z) = \frac{1}{\beta\hbar Z} \sum_{mn} e^{-\beta E_m} \langle m | A_{\underline{k}j} | n \rangle \langle n | A_{-\underline{k}'j'} | m \rangle \frac{e^{\beta(E_m - E_n) - 1}}{\frac{1}{\hbar}(E_m - E_n) - z} .
\tag{3.3.27}$$

La comparaison des expressions (3.3.27) et (3.3.20) montre que

$$I(\omega) = \frac{2\pi\beta\hbar}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \cdot \frac{1}{2\pi i} \left[A(\underline{Q}j, \underline{Q}j'; \omega + i0) - A(\underline{Q}j, \underline{Q}j'; \omega - i0) \right] \quad (3.3.28)$$

Nous avons besoin de calculer la moyenne de $I(\omega)$ sur toutes les configurations d'impureté. Or, on montre dans la référence [48] que la moyenne de configuration de la fonction de corrélation $\langle A(\underline{k}j, \underline{k}'j'; i\omega_\ell) \rangle$ a l'expression suivante :

$$\langle A(\underline{k}j, \underline{k}'j'; i\omega_\ell) \rangle_A = \Delta(\underline{k} - \underline{k}') \langle A(\underline{k}jj'; i\omega_\ell) \rangle_A \quad , \quad (3.3.29a)$$

avec

$$\langle A(\underline{k}jj'; i\omega_\ell) \rangle_A = \delta_{jj'} \left(\alpha_\ell(\underline{k}j) + \beta_\ell(\underline{k}j) C_\ell(\underline{k}, jj') \right) \beta_\ell(\underline{k}j') \quad , \quad (3.3.29b)$$

où

$$\alpha_\ell(\underline{k}j) = \frac{2\omega_j(\underline{k})}{\beta\hbar} \frac{1}{\omega_j^2(\underline{k}) + \omega_\ell^2} \quad , \quad (3.3.30a)$$

$$\beta_\ell(\underline{k}j) = \frac{2i\omega_\ell}{\beta\hbar} \frac{1}{\omega_j^2(\underline{k}) + \omega_\ell^2} \quad , \quad (3.3.30b)$$

tandis que $C_\ell(\underline{k}jj')$ a l'expression :

$$\begin{aligned} C_\ell(\underline{k}jj') &= G_\ell(\underline{k}jj') + \sum_{j_1} G_\ell(\underline{k}jj_1) \alpha_\ell(\underline{k}j_1) G_\ell(\underline{k}j_1j') + \\ &+ \sum_{j_1j_2} G_\ell(\underline{k}jj_1) \alpha_\ell(\underline{k}j_1) G_\ell(\underline{k}j_1j_2) \alpha_\ell(\underline{k}j_2) G_\ell(\underline{k}j_2j') + \dots , \\ C_\ell(\underline{k}jj') &= G_\ell(\underline{k}jj') + \sum_{j_1} G_\ell(\underline{k}jj_1) \alpha_\ell(\underline{k}j_1) C_\ell(\underline{k}j_1j') \end{aligned} \quad (3.3.31)$$

Dans cette expression, $G_{\ell}(\underline{k}j j')$ désigne la fonction d'énergie propre dont l'expression est donnée par la série

$$G_{\ell}(\underline{k}j j') = -2\beta \langle V(-\underline{k}j, \underline{k}j') \rangle_A + \\ + (2\beta)^2 \sum_{\underline{k}_1 j_1} \langle V(-\underline{k}j, \underline{k}_1 j_1) \alpha_{\ell}(\underline{k}_1 j_1) V(-\underline{k}_1 j_1, \underline{k}j') \rangle_A - \dots, \quad (3.3.32)$$

où

$$V(-\underline{k}j, \underline{k}'j') = \frac{\hbar}{4N} \sum_{\ell n} \tilde{W}(n | -\underline{k}j) \cdot \tilde{W}(n | \underline{k}'j') (\omega_j(\underline{k}) \omega_{j'}(\underline{k}'))^{1/2} \times \\ \times \left(\frac{M}{M_{\ell n}} - 1 \right) e^{-2\pi i (\underline{k} - \underline{k}') \cdot \underline{x}(\ell n)}. \quad (3.3.33)$$

Les moyennes de configuration, contenant un ou plusieurs coefficients V , qui figurent dans (3.3.32), peuvent être évaluées par la méthode de la référence [48]. Nous obtenons alors

$$\langle V(-\underline{k}j, \underline{k}'j') \rangle_A = \frac{\hbar}{4N} \sum_{\ell n} \tilde{W}(n | -\underline{k}j) \tilde{W}(n | \underline{k}'j') (\omega_j(\underline{k}) \omega_{j'}(\underline{k}'))^{1/2} \times \\ \times \left\langle \left(\frac{M}{M_{\ell n}} - 1 \right) \right\rangle_A e^{-2\pi i (\underline{k} - \underline{k}') \cdot \underline{x}(\ell n)}; \quad (3.3.34a)$$

$$\langle V(-\underline{k}j, \underline{k}_1 j_1) V(-\underline{k}_1 j_1, \underline{k}'j') \rangle_A = \left(\frac{\hbar}{4N} \right)^2 (\omega_j(\underline{k}) \omega_{j'}(\underline{k}'))^{1/2} \omega_{j_1}(\underline{k}_1) \times \\ \times \sum_{\substack{\ell_1 n_1 \\ \ell_2 n_2}} \tilde{W}(n_1 | -\underline{k}j) \cdot \tilde{W}(n_1 | \underline{k}_1 j_1) \tilde{W}(n_2 | \underline{k}_1 j_1) \cdot \tilde{W}(n_2 | \underline{k}'j') \times \\ \times \left\langle \left(\frac{M}{M_{\ell_1 n_1}} - 1 \right) \left(\frac{M}{M_{\ell_2 n_2}} - 1 \right) \right\rangle_A e^{-2\pi i (\underline{k} - \underline{k}_1) \cdot \underline{x}(\ell_1 n_1) - 2\pi i (\underline{k}_1 - \underline{k}') \cdot \underline{x}(\ell_2 n_2)}. \quad (3.3.34b)$$

D'après ce que nous avons postulé au début de cette section, à savoir

$$\begin{aligned} M_{\ell n} &= M \text{ avec la probabilité } 1-p, \\ &= M' \text{ avec la probabilité } p, \end{aligned}$$

nous avons, dans le cas présent

$$\left\langle \left(\frac{M}{M_{\ell_1 n_1}} - 1 \right) \cdots \left(\frac{M}{M_{\ell_n n_n}} - 1 \right) \right\rangle_A = p \left(\frac{M}{M_{\ell n}} - 1 \right)^n = p \lambda^n, \quad (3.3.35)$$

pour $(\ell_1^{n_1}) \neq (\ell_2^{n_2}) \neq \dots \neq (\ell_n^{n_n})$. Si nous effectuons les sommations sur les indices de maille dans les expressions (3.3.34), en tenant compte des relations (3.3.8) et (3.3.35), nous obtenons

$$\langle V(-\tilde{k}j, \tilde{k}'j') \rangle_A = \frac{\hbar}{4N} p \lambda (\omega_j(\tilde{k}) \omega_{j'}(\tilde{k}'))^{1/2} \sum_{\kappa} \tilde{W}(\kappa | -\tilde{k}j) \cdot \tilde{W}(\kappa | \tilde{k}'j') N \Delta(\tilde{k} - \tilde{k}'), \quad (3.3.36a)$$

$$\langle V(-\tilde{k}j, \tilde{k}_1 j_1) V(-\tilde{k}_1 j_1, \tilde{k}' j') \rangle_A = \left(\frac{\hbar}{4N} \right)^2 (\omega_j(\tilde{k}) \omega_{j'}(\tilde{k}'))^{1/2} \omega_{j_1}(\tilde{k}_1) \times$$

$$\begin{aligned} & \left[(p \lambda^2 - p^2 \lambda^2) \sum_{\kappa_1} \tilde{W}(\kappa_1 | -\tilde{k}j) \cdot \tilde{W}(\kappa_1 | -\tilde{k}_1 j_1) \cdot \tilde{W}(\kappa_1 | -\tilde{k}_1 j_1) \cdot \tilde{W}(\kappa_1 | \tilde{k}' j') + \right. \\ & \left. + (p \lambda)^2 \sum_{\kappa_1 \kappa_2} \tilde{W}(\kappa_1 | -\tilde{k}j) \cdot \tilde{W}(\kappa_1 | \tilde{k}_1 j_1) \tilde{W}(\kappa_2 | -\tilde{k}_1 j_1) \cdot \tilde{W}(\kappa_2 | \tilde{k}' j') N \Delta(\tilde{k} - \tilde{k}') \right] N \Delta(\tilde{k} - \tilde{k}'). \end{aligned} \quad (3.3.36b)$$

En substituant les expressions (3.3.36) dans (3.3.32), nous obtenons pour l'énergie propre et au premier ordre près, par rapport à la concentration p , l'expression suivante :

$$\begin{aligned}
G^{(1)}(\underline{k}j j'; i\omega_\ell) &= -p(\omega_j(\underline{k}) \omega_{j'}(\underline{k}))^{1/2} \sum_{\alpha\beta} \left[\frac{1}{2} \beta \hbar \lambda \sum_{\kappa} W_\alpha(\kappa | -\underline{k}j) \delta_{\alpha\beta} W_\beta(\kappa | \underline{k}j') \right. \\
&\quad - \left(\frac{1}{2} \beta \hbar \lambda \right)^2 \sum_{\kappa} W_\alpha(\kappa | -\underline{k}j) \frac{1}{N} \sum_{\underline{k}_1 j_1} W_\alpha(\kappa | \underline{k}_1 j_1) \omega_{j_1}(\underline{k}_1) \alpha(\underline{k}_1 j_1) \times \\
&\quad \times W_\beta(\kappa | -\underline{k}_1 j_1) W_\beta(\kappa | \underline{k}j') + \dots \left. \right] \\
&= -\frac{1}{2} p \beta \hbar \lambda (\omega_j(\underline{k}) \omega_{j'}(\underline{k}))^{1/2} \sum_{\alpha\beta} \sum_{\kappa} W_\alpha(\kappa | -\underline{k}j) \left[\delta_{\alpha\beta} - \left(\frac{1}{2} \beta \hbar \lambda \right) \times \right. \\
&\quad \times \frac{1}{N} \sum_{\underline{k}_1 j_1} W_\alpha(\kappa | \underline{k}_1 j_1) \omega_{j_1}(\underline{k}_1) \alpha(\underline{k}_1 j_1) W_\beta(\kappa | -\underline{k}_1 j_1) + \dots \left. \right] W_\beta(\kappa | \underline{k}j') \\
&= -\frac{1}{2} p \beta \hbar \lambda (\omega_j(\underline{k}) \omega_{j'}(\underline{k}))^{1/2} \sum_{\alpha\beta} \sum_{\kappa} W_\alpha(\kappa | -\underline{k}j) [I + K(\kappa; i\omega_\ell)]_{\alpha\beta}^{-1} W_\beta(\kappa | \underline{k}j'), \quad (3.3.37)
\end{aligned}$$

où la matrice $\tilde{K}$ a l'expression

$$K_{\alpha\beta}(i\omega_\ell) = \frac{\lambda}{N} \sum_{\underline{k}j} W_\alpha(\kappa | \underline{k}j) \frac{\omega_j^2(\underline{k})}{\omega_j^2(\underline{k}) - (i\omega_\ell)^2} W_\beta(\kappa | -\underline{k}j) . \quad (3.3.38)$$

En additionnant et retranchant un terme $(i\omega_\ell)^2$, au numérateur de la fraction figurant dans l'expression (3.3.38), on peut récrire cette dernière

$$K_{\alpha\beta}(i\omega_\ell) = \frac{\epsilon}{1-\epsilon} \frac{1}{N} \sum_{\underline{k}j} W_\alpha(\kappa | \underline{k}j) W_\alpha(\kappa | -\underline{k}j) \left[1 + \frac{(i\omega_\ell)^2}{\omega_j^2(\underline{k}) - (i\omega_\ell)^2} \right] , \quad (3.3.39)$$

où $\epsilon = 1 - M'/M$.

En utilisant la convention de phase (2.1.9) et la relation de clôture (2.1.11b) pour les vecteurs propres $\underline{W}(\kappa|\underline{k}j)$ d'une part, et nous rappelant qu'il existe au total N valeurs de $\underline{k}$ d'autre part, nous pouvons récrire (3.3.39)

$$K_{\alpha\beta}(i\omega_\ell) = \frac{\epsilon}{1-\epsilon} \left[\delta_{\alpha\beta} + \frac{(i\omega_\ell)^2}{N} \sum_{\underline{k}j} \frac{\dot{W}_\alpha(\kappa|\underline{k}j) W_\beta(\kappa|-\underline{k}j)}{\omega_j^2(\underline{k}) - (i\omega_\ell)^2} \right] . \quad (3.3.40)$$

Après remplacement de $i\omega_\ell$ par z , nous obtenons finalement

$$K_{\alpha\beta}(z) = \frac{\epsilon}{1-\epsilon} \left[\delta_{\alpha\beta} + \frac{z^2}{N} \sum_{\underline{k}j} \frac{W_\alpha(\kappa|\underline{k}j) W_\beta(\kappa|-\underline{k}j)}{\omega_j^2(\underline{k}) - z^2} \right] . \quad (3.3.41)$$

Dans une opération de symétrie qui amène le cristal sur lui-même, les vecteurs propres $\{ \underline{W}(\kappa|\underline{k}j) \}$ se transforment suivant les mêmes lois que les vecteurs d'onde $\{ \underline{k} \}$. Or, pour la structure du diamant, chaque atome se trouve à un site de symétrie tétraédrique qui comprend en particulier des rotations de $2\pi/3$ autour de l'axe (111). En outre, les deux sous-réseaux peuvent être permutés à l'aide d'une inversion par rapport à l'origine suivie d'une translation suivant le vecteur $(L/4, L/4, L/4)$ où L désigne le côté du cube unité. En vertu de ces propriétés de transformation, l'expression (3.3.41) peut s'écrire

$$K_{\alpha\beta}(z) = \frac{\epsilon}{1-\epsilon} \left[\delta_{\alpha\beta} - \delta_{\alpha\beta} \frac{z^2}{6N} \sum_{\underline{k}j} \frac{1}{z^2 - \omega_j^2(\underline{k})} \right] . \quad (3.3.42a)$$

Substituons cette expression de $K_{\alpha\beta}(z)$ dans (3.3.37) où nous effectuons ensuite la sommation sur β . Nous obtenons alors

$$G^{(1)}(\underline{k}jj'; i\omega_\ell) = -p \frac{\beta \hbar \lambda}{2} (\omega_j(\underline{k}) \omega_{j'}(\underline{k}))^{1/2} \times$$

$$\times \sum_{\alpha \kappa} \frac{W_\alpha^*(\kappa | \underline{k}j) W_\alpha(\kappa | \underline{k}j')}{1 - \frac{1}{\epsilon} \left(1 - \frac{\epsilon z^2}{6N} \sum_{\underline{k}j} \frac{1}{z^2 - \omega_j^2(\underline{k})} \right)}$$
(3.3.42b)

Les sommations sur α et κ s'effectuent aisément, en utilisant la relation d'orthonormalité (2.1.11a) ,

$$G^{(1)}(\underline{k}jj'; i\omega_\ell) = -\delta_{jj'} \frac{p\epsilon\beta\hbar}{2} \omega_j(\underline{k}) \frac{1}{1 - \frac{\epsilon z^2}{6N} \sum_{\underline{k}j} \frac{1}{z^2 - \omega_j^2(\underline{k})}} ,$$

$$G^{(1)}(\underline{k}jj'; i\omega_\ell) = -\delta_{jj'} G_\ell(\underline{k}j) .$$
(3.3.43)

Après substitution de (3.3.43) dans (3.3.31), nous obtenons au premier ordre près, par rapport à la concentration d'impuretés

$$C_\ell(\underline{k}jj') = -\delta_{jj'} G_\ell(\underline{k}j) - G_\ell(\underline{k}j) \alpha_\ell(\underline{k}j) C_\ell(\underline{k}jj')$$

$$= - \frac{\delta_{jj'} G_\ell(\underline{k}j)}{1 + \alpha_\ell(\underline{k}j) G_\ell(\underline{k}j)} .$$
(3.3.44)

En substituant l'expression (3.3.44) dans (3.3.29), nous obtenons finalement pour le cas d'un réseau désordonné de la structure du diamant et au premier ordre près par rapport à la concentration d'impuretés

$$\begin{aligned}
\langle A(\underline{k}j, \underline{k}'j'; z) \rangle_A &= \Delta(\underline{k}-\underline{k}') \delta_{jj'} \frac{2\omega_j(\underline{k})}{\beta\hbar} \left[\frac{1}{\omega_j^2(\underline{k}) - z^2} \right. \\
&\quad \left. - \frac{1}{(\omega_j^2(\underline{k}) - z^2)} \frac{p\epsilon z^2 F^{-1}(z)}{\omega_j^2(\underline{k}) - z^2 + p\epsilon \omega_j^2(\underline{k}) F^{-1}(z)} \right], \\
\end{aligned}
\tag{3.3.45a}$$

où

$$F^{-1}(z) = \frac{1}{1 - \frac{\epsilon z^2}{6N} \sum_{\underline{k}j} \frac{1}{z^2 - \omega_j^2(\underline{k})}}.
\tag{3.3.45b}$$

Il résulte immédiatement de (3.3.45b) que

$$F^{-1}(\omega + i0) = \frac{1}{1 - \frac{\epsilon \omega^2}{6N} \sum_{\underline{k}j} \left[\frac{1}{(\omega^2 - \omega_j^2(\underline{k}))_P} - i\pi \operatorname{sgn} \omega \delta(\omega^2 - \omega_j^2(\underline{k})) \right]}
\tag{3.3.46a}$$

Récrivons (3.3.46a) sous la forme

$$F^{-1}(\omega + i0) = \frac{1}{X(\omega) + iY(\omega)} = \frac{X(\omega) - iY(\omega)}{X^2(\omega) + Y^2(\omega)} = \alpha(\omega) - i\beta(\omega).
\tag{3.3.46b}$$

Le calcul de la discontinuité de la fonction $\langle A(\underline{k}j, \underline{k}'j'; z) \rangle_A$ à la traversée de l'axe réel (divisée par $2\pi i$) se fait sans difficulté et donne le résultat suivant:

$$:\bar{A}(\underline{k}j, \underline{k}'j'; \omega) >_A \equiv \frac{1}{2\pi i} < A(\underline{k}j, \underline{k}'j'; \omega + i0) - A(\underline{k}j, \underline{k}'j'; \omega - i0) >_A$$

$$= \Delta(\underline{k} - \underline{k}') \delta_{jj'} \frac{2\omega_j(\underline{k})}{\beta \hbar} \left\{ \operatorname{sgn} \omega \delta(\omega_j^2(\underline{k}) - \omega^2) - \frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \left[\frac{1}{(\omega_j^2(\underline{k}) - \omega^2)_P} + i\pi \delta(\omega_j^2(\underline{k}) - \omega^2) \right] \right. \\ \left. \times \epsilon p \omega^2 \frac{\alpha(\omega) - i\beta(\omega)}{\omega_j^2(\underline{k}) - \omega^2 + \epsilon p \omega_j^2(\underline{k}) [\alpha(\omega) - i\beta(\omega)]} \right\},$$

$$:\bar{A}(\underline{k}j, \underline{k}'j'; \omega) >_A = \Delta(\underline{k} - \underline{k}') \delta_{jj'} \times$$

$$\times \frac{2\omega_j(\underline{k})}{\pi \beta \hbar} \frac{\epsilon p \omega^2 \beta(\omega)}{[\omega_j^2(\underline{k}) - \omega^2 + \epsilon p \omega_j^2(\underline{k}) \alpha(\omega)]^2 + \epsilon^2 p^2 \omega_j^4(\underline{k}) \beta^2(\omega)}.$$

(3.3.47)

Substituons l'expression (3.3.47) dans (3.3.28), puis cette dernière ^{dans} (3.3.17). En tenant compte de (3.3.18), nous obtenons finalement pour la fonction $i_{xy,xy}(\omega)$ l'expression

$$i_{xy,xy}(\omega) = a^2 \frac{2\hbar N}{\pi M} n(\omega) \operatorname{sgn} \omega \frac{\epsilon p \omega^2 \beta(\omega)}{[\omega_j^2(\underline{0}) - \omega^2 + \epsilon p \omega_j^2(\underline{0}) \alpha(\omega)]^2 + \epsilon^2 p^2 \omega_j^4(\underline{0}) \beta^2(\omega)}$$

$$= a^2 \frac{2\hbar N}{\pi M} \operatorname{sgn} \omega F(\omega).$$

(3.3.48a)

où les fonctions $\alpha(\omega)$ et $\beta(\omega)$ sont définies par

$$\alpha(\omega) - i\beta(\omega) = \left[1 - \frac{\epsilon\omega^2}{6N} \sum_{\tilde{k}j} \frac{1}{(\omega^2 - \omega_{j\tilde{k}}^2)_P} + i\pi \frac{\epsilon\omega^2}{6N} \sum_{\tilde{k}j} \delta(\omega^2 - \omega_{j\tilde{k}}^2) \right]^{-1}.$$

(3.3.48b)

Le résultat exprimé par (3.3.48a et b) n'est valable que pour le cas

$$|\omega| < \omega_L,$$

où ω_L est la fréquence de vibration maximum du cristal hôte parfait. En effet, à cause de la présence de la fonction δ dans (3.3.48b), la fonction $i_{xy,xy}(\omega)$ dont l'expression est donnée par (3.3.48a) est identiquement nulle pour $|\omega| > \omega_L$.

Au cas où une impureté légère isolée donne naissance à un mode de vibration localisé, la contribution de celui-ci à l'intensité de diffusion Raman du premier ordre est non nulle dans la région $|\omega| > \omega_L$. Nous calculons cette contribution de la manière suivante, en partant des expressions (3.3.45a et b) qui sont valables pour toutes les valeurs de ω . En particulier, pour des fréquences ω telles que $|\omega| > \omega_L$, l'expression (3.3.45b) donne

$$F(\omega + i0) = 1 - \frac{\epsilon\omega^2}{6N} \sum_{\tilde{k}j} \frac{1}{(\omega^2 - \omega_{j\tilde{k}}^2)_P} = A(\omega),$$

(3.3.49a)

$$\text{Im } F(\omega + i0) \equiv 0, \quad |\omega| > \omega_L.$$

(3.3.49b)

où la fonction $A(\omega)$ est définie par la deuxième égalité de l'équation (3.3.49a).

Désignons par ω_r la solution de l'équation

$$f(\omega^2) \equiv \omega^2 - \omega_j^2(\underline{Q}) - \epsilon_p \omega_j^2(\underline{Q}) A^{-1}(\omega) = 0 \quad . \quad (3.3.50)$$

La fréquence ω_r est en général légèrement plus élevée que la fréquence ω_0 du mode localisé qui est solution de $A(\omega) = 0$.

Pour des fréquences ω très voisines de ω_r (et par conséquent de ω_0), nous pouvons développer la fonction $f(\omega^2)$ définie par l'identité (3.3.50) en série de Taylor au voisinage de la valeur $\omega^2 = \omega_r^2$ suivant

$$f(\omega^2) = f(\omega_r^2) + (\omega^2 - \omega_r^2) \left. \frac{d}{d\omega^2} f(\omega^2) \right|_{\omega^2 = \omega_r^2} + \dots \quad (3.3.51)$$

D'après la définition de ω_r , le premier terme de ce développement est nul. D'autre part, si nous ne gardons que le terme du premier ordre en $(\omega^2 - \omega_r^2)$, nous pouvons, en tenant compte de (3.3.50), récrire (3.3.51) de manière explicite

$$\begin{aligned} \omega^2 - \omega_j^2(\underline{Q}) - \epsilon_p \omega_j^2(\underline{Q}) A^{-1}(\omega) &= (\omega^2 - \omega_r^2) \frac{d}{d\omega^2} [\omega^2 - \omega_j^2(\underline{Q}) - \epsilon_p \omega_j^2(\underline{Q}) A^{-1}(\omega)] \\ &= (\omega^2 - \omega_r^2) \left\{ 1 + \epsilon_p \omega_j^2(\underline{Q}) \left. \frac{\frac{d}{d\omega^2} A(\omega)}{A^2(\omega)} \right|_{\omega = \omega_r} \right\} . \end{aligned} \quad (3.3.52)$$

Finalement, en tenant compte de (3.3.52), (3.3.49), (3.3.45) et (3.3.28), nous obtenons l'expression suivante pour la contribution des modes localisés à l'intensité de diffusion Raman du premier ordre par un réseau de la structure du diamant contenant des défauts de masse aléatoirement distribués :

$$i_{xy,xy}(\omega) = a^2 \frac{2\hbar N}{M} n(\omega) \operatorname{sgn} \omega x$$

$$x \frac{\epsilon_p \omega_r^2 A^{-1}(\omega_r)}{\omega_r^2 - \omega_j^2(\tilde{\omega})} \frac{\delta(\omega^2 - \omega_r^2)}{1 + \epsilon_p \omega_j^2(\tilde{\omega}) \frac{\frac{d}{d\omega} A(\omega)}{A^2(\omega)}} \Bigg|_{\omega = \omega_r}, \quad |\omega| > \omega_L.$$

(3.3.53)

3.3.2. Applications numériques. Pour illustrer les résultats précédemment obtenus, nous les avons appliqués aux cas d'un cristal de silicium dopé respectivement au germanium et au carbone C^{12} .

L'équation pour les fréquences des modes localisés et résonnants est [50]

$$1 = \frac{\epsilon \omega^2}{6N} \sum_{\tilde{k}j} \frac{1}{(\omega^2 - \omega_j^2(\tilde{k}))_P}, \quad (3.3.54)$$

où l'indice P désigne la valeur principale de Cauchy. En fonction des fréquences sans dimensions x et $\{x_j(\tilde{k})\}$ définies par

$$x = \frac{\omega}{\omega_L}, \quad x_j(\tilde{k}) = \frac{\omega_j(\tilde{k})}{\omega_L}, \quad (3.3.55)$$

l'équation (3.3.54) s'écrit

$$\frac{1}{\epsilon x^2} = \frac{1}{6N} \sum_{\tilde{k}j} \frac{1}{(x^2 - x_j^2(\tilde{k}))_P}. \quad (3.3.56)$$

Par ailleurs, le spectre de fréquence des phonons du cristal

hôte parfait est représenté par la fonction [11]

$$g(\omega) = 2\omega \frac{1}{6N} \sum_{\tilde{k}j} \delta(\omega^2 - \omega_j^2(\tilde{k})) = \frac{1}{\omega_L} \left[2x \frac{1}{6N} \sum_{\tilde{k}j} \delta(x^2 - x_j^2(\tilde{k})) \right] = \frac{1}{\omega_L} f(x) . \quad (3.3.57)$$

On peut vérifier aisément que la fonction du second membre de l'équation (3.3.56) est la transformée de Hilbert de la fonction figurant à l'intérieur des accolades de l'expression (3.3.57). L'équation (3.3.56) peut donc s'écrire

$$\frac{2}{\epsilon x} = \int_0^1 f(y) \left[\frac{1}{(x-y)_P} + \frac{1}{(x+y)_P} \right] dy = \tilde{g}(x) , \quad (3.3.58a)$$

où

$$f(y) = \omega_L g(\omega_L y) . \quad (3.3.58b)$$

On peut résoudre graphiquement l'équation (3.3.58a) en traçant les courbes représentatives respectives des fonctions figurant dans ses deux membres. Les solutions de cette équation pour les cas de cristaux de silicium contenant des impuretés de germanium et de carbone C^{12} ont ainsi été obtenues par MARADUDIN [51]. Avec l'aimable permission de l'auteur, elles sont reproduites sur la figure 16 de ce mémoire. La fonction $\tilde{g}(x)$ a été calculée à partir d'un spectre de fréquences du silicium obtenu par DOLLING [52] qui a utilisé des courbes de dispersion mesurées par spectroscopie neutronique à 296°K [53]. On voit sur la figure 16 que l'impureté légère de C^{12} dans le silicium donne naissance à un mode résonnant de fréquence $x = 0,945$ ($=500,6 \text{ cm}^{-1}$) et à un mode localisé dont la fréquence calculée $x_0 = 1,195$ ($= 633 \text{ cm}^{-1}$) est plus élevée de 4% seulement que la valeur expérimentale (607 cm^{-1}) obtenue par NEWMAN et WILLIS [70]. Cette bonne concordance entre les valeurs théorique et expéri-

mentale de la fréquence du mode localisé suggère que l'impureté substitutionnelle de C^{12} dans le silicium est convenablement décrite par un simple modèle de défaut de masse. L'usage de ce modèle dans les calculs de la présente section est donc justifié. La figure 16 montre aussi que l'impureté lourde de Ge dans le silicium donne naissance à des modes résonnants de fréquences respectives $x = 0,855$ ($= 452,9 \text{ cm}^{-1}$) et $x = 0,925$ ($= 490 \text{ cm}^{-1}$), $x = 0,22$ ($= 116,5 \text{ cm}^{-1}$), $0,63$ ($= 333,7 \text{ cm}^{-1}$) et $0,72$ ($= 381,4 \text{ cm}^{-1}$).

L'intensité de diffusion Raman du premier ordre pour $|\omega| < \omega_L$ est proportionnelle à $F(\omega)$ dont l'expression est donnée par (3.3.48a). Nous avons calculé la fonction $F(\omega)$ pour un cristal de silicium contenant 1% de Ge en utilisant le même spectre de fréquence du cristal hôte parfait obtenu par Dolling. Le spectre Raman du premier ordre $F(x)$ calculé est représenté sur la figure 17.

D'après (3.3.48a) et (3.3.48b), le numérateur de $F(\omega)$ a l'expression suivante

$$\epsilon p \omega^2 \beta(\omega) = \frac{\frac{\pi p \epsilon^2 \omega^4}{6N} \sum_{\tilde{k}j} \delta(\omega^2 - \omega_j^2(\tilde{k}))}{\left[1 - \frac{\epsilon \omega^2}{6N} \sum_{\tilde{k}j} \frac{1}{(\omega^2 - \omega_j^2(\tilde{k}))_P} \right]^2 + \left[\frac{\pi \epsilon \omega^2}{6N} \sum_{\tilde{k}j} \delta(\omega^2 - \omega_j^2(\tilde{k})) \right]^2} \quad (3.3.59)$$

Le numérateur de la fraction du second membre de (3.3.59) peut aussi s'écrire

$$\frac{\pi}{2} \epsilon^2 p n(\omega) \omega^3 g(\omega),$$

où $g(\omega)$ est le spectre de fréquence du cristal hôte parfait dont l'expression est donnée par (3.3.57).

Pour comparer le spectre Raman $F(x)$ avec le spectre de fréquence du cristal parfait de silicium, nous avons donc re-

présenté sur la même figure 17 ce spectre de fréquence pondéré par le facteur $\frac{\pi}{2} \epsilon^2 p n (\omega_L x) x^3$.

En se référant au graphique (Fig.16) qui donne la solution pour les fréquences des modes exceptionnels, on voit que les modes résonnants se manifestent sur le spectre Raman du premier ordre (Fig.17) sous la forme de pics aigus aux fréquences $x = 0,86$ et $0,94$, tandis que les modes quasi-résonnants donnent des bosses très perceptibles sur le spectre Raman, aux fréquences $x = 0,2$; $0,59$ et $0,71$. Le grand pic à la fréquence $x=0,996$ correspond à la raie (fonction δ) originelle à $x = 1$ du spectre Raman du cristal parfait de silicium. Le reste du spectre Raman calculé du cristal de silicium dopé au carbone reproduit fidèlement la structure du spectre de fréquence (convenablement pondéré) du cristal hôte parfait.

3.3.3. Discussion. Les résultats que nous venons d'obtenir montrent clairement que, dans l'approximation harmonique, le spectre Raman d'un cristal de la structure du diamant contenant des impuretés n'est plus un spectre de raies. Les modes optiques à vecteur d'onde nul du cristal parfait avec lesquels la lumière interagit, ne sont plus des états propres du cristal désordonné, mais sont des superpositions de ces derniers. Ainsi, la lumière peut, en fait, interagir avec tous les modes du cristal parfait. Le spectre de raies originel du premier ordre du cristal parfait est donc remplacé par un spectre continu, en présence des impuretés. La fonction $\beta(\omega)$ représente la fonction de distribution pour les carrés des fréquences des modes normaux du cristal parfait, pondéré par le carré moyen de l'amplitude d'un atome d'impureté isolé. Par conséquent, la structure du spectre Raman continu doit refléter aussi bien les points critiques du spectre de fréquences du cristal parfait que les modes résonnants et localisés dûs aux impuretés. Ces prévisions générales de la théorie sont confirmées par les résultats de nos calculs détaillés des spectres Raman du premier ordre de

cristaux de silicium dopés (Fig.17 et 18).

Sur la figure 17, nous pouvons voir que les modes résonnants dominant la structure du spectre Raman. Par contre, en l'absence de mode résonnant ailleurs qu'au voisinage immédiat de la fréquence $x = 1$ (cas de la figure 18), le spectre Raman reflète fidèlement les singularités du spectre de fréquences du cristal hôte parfait.

CHAPITRE 4

BANDES SATELLITES DES SPECTRES D'ABSORPTION INFRA-ROUGE DE RESEAU INDUITS PAR LES CENTRES U DANS LES CRISTAUX D'HALOGENURES ALCALINS

Nous proposons, dans ce chapitre, une théorie des bandes satellites des spectres d'absorption infra-rouge de réseau induits par les ions substitutionnels négatifs d'hydrogène ou de deutérium (centres U) dans les cristaux d'halogénures alcalins. Cette théorie envisage essentiellement les processus d'absorption à deux phonons dont un de mode localisé. Elle tient compte à la fois des mécanismes de couplage dûs à l'anharmonicité du potentiel cristallin et au moment électrique dipolaire du second ordre.

Après un bref exposé du problème, nous développerons la théorie générale, dans la section 4.1. Nous supposerons que la lumière a une longueur d'onde infinie. Nous établirons successivement, dans les sous-sections 4.1.1. et 4.1.2, les formules générales pour les contributions, au coefficient d'absorption, des mécanismes dûs à l'anharmonicité et au moment électrique dipolaire du second ordre. Ces formules seront ensuite simplifiées en décrivant le centre U par un modèle de "défaut de masse effectif". Dans ce modèle, les variations de constantes de force dues à la présence d'une impureté ne sont non nulles qu'au site même de l'impureté. Nous établirons, dans la sous-section 4.1.3, des règles de sommation qui nous serviront à la vérification ultérieure des résultats de calculs numériques.

Dans la section 4.2, nous étudierons l'application de la théorie générale aux cas concrets de cristaux réels. Pour

cela, nous chercherons respectivement, dans les sous-sections 4.2.1 et 4.2.2, à exprimer les coefficients d'anharmonicité et de moment électrique dipolaire du second ordre (qui figurent comme paramètres dans la théorie générale) en fonction des grandeurs physiques mesurables. Le potentiel cristallin sera décomposé en la somme d'un potentiel coulombien et d'un potentiel central de recouvrement (de courte portée, entre ions proches voisins). Nous ferons l'approximation que seul le potentiel de recouvrement est anharmonique. D'autre part, nous supposerons que le moment électrique dipolaire du second ordre provient essentiellement de l'effet de distorsion des distributions de charges ioniques, dû aux mêmes forces de recouvrement. Dans la sous-section 4.2.3, nous appliquerons la théorie au calcul de la bande satellite de haute fréquence du spectre d'absorption infra-rouge de réseau induit par les centres U dans un cristal d'iodure de potassium. Nous trouverons que le rapport de la contribution à l'absorption de l'anharmonicité à celle du moment dipolaire électrique du second ordre est une fonction rapidement décroissante de la fréquence. Pour le modèle de défaut de masse effectif, ce rapport est de l'ordre de 10^4 au voisinage de la fréquence des modes localisés et de l'ordre de 10 à la limite supérieure de la bande. Le spectre calculé est en bon accord avec celui mesuré par Timusk, il rend compte de l'existence des divers pics observés et donne correctement leur fréquence.

*

* *

L'absorption infra-rouge de réseau que nous considérons dans ce chapitre est l'absorption des radiations infra-rouges par les vibrations d'un réseau cristallin, due à l'interaction du champ électromagnétique de ces radiations avec le moment électrique dipolaire du cristal. Dans un processus élémentaire,

un photon incident est absorbé par le cristal avec création ou destruction d'un ou de plusieurs phonons. L'état électronique du cristal demeure inchangé pendant le processus. Il y a conservation de l'énergie, c'est-à-dire que le gain net d'énergie par tous les phonons intervenant dans le processus est égal à l'énergie du photon incident. Cette loi de conservation de l'énergie est valable pour un cristal quelconque. Pour un cristal parfait, l'invariance du réseau dans un déplacement suivant un de ses vecteurs de translation a pour conséquence une loi de conservation du vecteur d'onde. Si on suppose que la longueur d'onde de la radiation infra-rouge est essentiellement infinie, alors les vecteurs d'onde de tous les phonons intervenant dans le processus d'absorption doivent avoir une somme nulle ($\vec{k} = 0$).

Si le cristal contient des impuretés, la symétrie de translation du réseau est détruite et la règle de sélection $\vec{k} = 0$ cesse d'être valable. C'est ainsi que les phonons à vecteur d'onde non nul peuvent aussi intervenir dans les processus à un phonon.

Quand on substitue un ion d'halogène, dans un cristal d'halogénure alcalin, par un ion d'hydrogène ou de deutérium (centres U), il apparaît généralement des modes localisés de vibration du réseau dont la fréquence est très élevée par rapport à la fréquence de vibration maximum du cristal hôte parfait. Ces modes localisés se transforment, dans une opération du groupe ponctuel de symétrie du cristal, suivant les composantes d'un vecteur polaire. Ces modes sont par conséquent actifs en absorption infra-rouge. En fait, ils ont été identifiés pour la première fois par SCHAEFER [3] sur un certain nombre de spectres d'absorption infra-rouge de cristaux d'halogénures alcalins contenant des ions substitutionnels d'hydrogène.

Depuis les expériences de Schaefer, d'autres expériences similaires ont été réalisées par divers auteurs, avec de meilleures résolutions. C'est ainsi que FRITZ [4] a pu observer des

structures fines sur les spectres d'absorption infra-rouge induits par des centres U dans des cristaux de NaCl, KCl, RbCl, KBr, RbBr et KI. Ces spectres se composent de deux bandes satellites symétriquement disposées aux deux côtés d'un pic central très prononcé. Des structures fines semblables ont été observées par TIMUSK [54] pour des cristaux de KBr et KI contenant des impuretés d'hydrogène et de deutérium et par HAYES, MACDONALD, SENNETT et ELLIOTT pour des cristaux de CaF_2 , SrF_2 et BaF_2 contenant des impuretés d'hydrogène et de deutérium [55].

Le pic central a été attribué aux processus d'absorption à un phonon de mode localisé. Il a fait l'objet de nombreuses études qui ont été notamment revues dans les références [56] et [12]. En ce qui concerne les bandes satellites, FRITZ a suggéré qu'elles représentent des bandes de somme et de différence auxquelles participe un phonon de mode localisé, avec l'anharmonicité du potentiel cristallin comme mécanisme de couplage des phonons. KLEMENS [68] a suggéré qu'il peut y avoir un deuxième mécanisme de couplage dû au moment électrique dipolaire du second ordre. Une théorie des bandes satellites dues à des impuretés H^- dans CaF_2 basée sur le seul mécanisme de l'anharmonicité a été proposée par HAYES, JONES, MACDONALD, SENNETT et ELLIOTT [55]. Leurs résultats de calcul sont en bon accord avec les spectres qu'ils ont observés. Par ailleurs, SENNETT a présenté une brève discussion sur les divers mécanismes responsables de l'absorption dans les bandes satellites [57].

La théorie que nous exposons ici, et dont le plan vient d'être précisé, comparée aux résultats expérimentaux relatifs aux spectres infra-rouges des halogénures alcalins contenant des centres U, nous permettra de conclure que les bandes satellites sont dues à des processus d'absorption à deux phonons dont un de mode localisé, que les mécanismes d'anharmonicité et de moment dipolaire électrique interviennent simultanément, et que le premier est prédominant.

4.1 Théorie.

Nous supposons que la lumière a une longueur d'onde essentiellement infinie. Pour un cristal à symétrie centrale cubique et isotrope, la partie réelle du tenseur de conductivité a l'expression [58]

$$\sigma_{\mu\nu}(\omega) = \frac{\omega}{2} \frac{1}{\hbar V n(\omega)} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \langle M_{\nu}(t) M_{\mu}(0) \rangle . \quad (4.0.1)$$

Dans cette expression, $n(\omega)$ est la fonction de distribution de Bose dont l'expression est donnée par (2.2.11d), ω est la fréquence de la radiation infra-rouge, V est le volume du cristal. $\tilde{M}(t)$ désigne l'opérateur moment électrique dipolaire du cristal en représentation de Heisenberg, c'est-à-dire

$$\tilde{M}(t) = e^{itH/\hbar} \tilde{M}(0) e^{-itH/\hbar} , \quad (4.0.2)$$

où H est l'hamiltonien des vibrations du réseau perturbé. Les crochets angulaires dans (4.0.1) indiquent une moyenne thermodynamique sur l'ensemble canonique décrit par l'hamiltonien H .

Nous évaluerons l'expression (4.0.1) pour un ion d'impureté isolé et multiplierons le résultat par le nombre total d'impuretés n_d .

Nous décrivons l'induction du moment dipolaire par les vibrations du réseau, en développant ses composantes en séries de Taylor en fonction des déplacements nucléaires suivant :

$$\begin{aligned} M_{\mu} &= M_{\mu}^{(0)} + \sum_{l\kappa\alpha} M_{\mu,\alpha}(l\kappa) u_{\alpha}(l\kappa) + \frac{1}{2} \sum_{l\kappa\alpha} M_{\mu,\alpha\beta}(l\kappa, l'\kappa') u_{\alpha}(l\kappa) u_{\beta}(l'\kappa') + \dots \\ &= M_{\mu}^{(0)} + M_{\mu}^{(1)} + M_{\mu}^{(2)} + \dots \end{aligned} \quad (4.0.3)$$

Dans ce qui suit, nous repérons respectivement les sous-réseaux d'ions positifs et négatifs par $\kappa = +$ et $\kappa = -$.

4.1.1. Mécanismes de l'anharmonicité cubique. Nous allons calculer, dans cette sous-section, la contribution à l'expression (4.0.1.) du mécanisme de couplage des phonons par anharmonicité cubique.

Dans ce cas, l'hamiltonien H doit être celui du cristal anharmonique dont l'expression donnée par (2.0.4a) sera limitée aux termes du troisième degré. Par ailleurs, il suffit de tenir compte seulement des termes du premier degré du développement (4.0.3.) du moment dipolaire (nous supposons que le cristal ne possède pas de moment électrique dipolaire permanent). Nous pouvons donc écrire :

$$M_{\mu} = \sum_{\ell \kappa \alpha} M_{\mu, \alpha}(\ell \kappa) u_{\alpha}(\ell \kappa) \quad . \quad (4.1.1)$$

Les déplacements ioniques $\{u_{\alpha}(\ell \kappa)\}$ peuvent être développés suivant (2.2.5a) comme

$$u_{\alpha}(\ell \kappa) = \left(\frac{\hbar}{2M_{\ell \kappa}} \right)^{1/2} \sum_S \frac{B_{\alpha}^{(S)}(\ell \kappa)}{(\omega_S)^{1/2}} A_S = \left(\frac{\hbar}{2} \right)^{1/2} \sum_S \frac{C_{\alpha}^{(S)}(\ell \kappa)}{(\omega_S)^{1/2}} A_S \quad , \quad (4.1.2)$$

où $A_S = b_S + b_S^+$.

En tenant compte de (4.1.1) et (4.1.2), nous pouvons alors exprimer la fonction de corrélation dans l'expression (4.0.1) comme suit

$$\begin{aligned} \langle M_{\nu}(t) M_{\mu}(0) \rangle &= \frac{\hbar}{2} \sum_{\substack{\ell \kappa \alpha \\ \ell' \kappa' \beta}} M_{\nu, \alpha}(\ell \kappa) M_{\mu, \beta}(\ell' \kappa') \sum_{SS'} \frac{C_{\alpha}^{(S)}(\ell \kappa) C_{\beta}^{(S')}(\ell' \kappa')}{(\omega_S \omega_{S'})^{1/2}} \times \\ &\quad \times \langle A_S(t) A_{S'}(0) \rangle \quad . \quad (4.1.3) \end{aligned}$$

Pour un cristal d'halogénure alcalin, les coefficients du premier ordre du moment dipolaire $\{ M_{\nu, \alpha}(\ell \kappa) \}$ ont la forme suivante [59] :

$$M_{\nu, \alpha}(\ell \kappa) = M_{\nu, \alpha}(0 \kappa) = \delta_{\nu \alpha} \epsilon_{\kappa} \quad , \quad (4.1.4a)$$

où

$$\epsilon_+ = -\epsilon_- = \tilde{\epsilon} \quad ; \quad (4.1.4b)$$

$\tilde{\epsilon}$ joue le rôle d'une charge effective.

En substituant l'expression (4.1.3) dans l'expression (4.0.1) et en tenant compte de (4.1.4a), nous obtenons

$$\begin{aligned} \sigma_{\mu \nu}(\omega) = & \frac{1}{4V} \frac{\omega}{n(\omega)} \sum_{\substack{\ell \kappa \alpha \\ \ell' \kappa' \beta}} \delta_{\nu \alpha} \delta_{\mu \beta} \epsilon_{\kappa} \epsilon_{\kappa'} \sum_{SS'} \frac{C_{\alpha}^{(S)}(\ell \kappa) C_{\beta}^{(S')}(\ell' \kappa')}{(\omega_S \omega_{S'})^{1/2}} \times \\ & \times \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \langle A_S(t) A_{S'}(0) \rangle \quad . \quad . \quad . \end{aligned} \quad (4.1.5)$$

La transformée de Fourier de la fonction de corrélation à deux temps figurant dans l'expression (4.1.5) a déjà été calculée par MARADUDIN [60], le résultat en est

$$\int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \langle A_S(t) A_{S'}(0) \rangle \cong 2n(\omega) \delta_{SS'} F_S(\omega) \quad , \quad (4.1.6a)$$

avec

$$F_S(\omega) = \frac{4\omega_S^2 \Gamma_S(\omega)}{[\omega^2 - \omega_S^2 - 2\omega_S \Delta_S(\omega)]^2 + 4\omega_S^2 \Gamma_S^2(\omega)} \quad , \quad (4.1.6b)$$

Les expressions explicites des fonctions $\Gamma_s(\omega)$ et $\Delta_s(\omega)$ sont données dans la référence [60] et seront reproduites dans ce mémoire, à une étape ultérieure, quand nous en aurons besoin.

En substituant (4.1.6a) dans (4.1.5), nous obtenons, après multiplication du résultat par n_d

$$\sigma_{\mu\nu}(\omega) = \frac{\omega n_d}{2V} \sum_{\substack{l, \kappa, \alpha \\ l', \kappa', \beta}} \delta_{\nu\alpha} \delta_{\mu\beta} \epsilon_{\kappa} \epsilon_{\kappa'} \sum_{ss'} \delta_{ss'} \frac{C_{\alpha}^{(s)}(l\kappa) C_{\beta}^{(s')}(l'\kappa')}{(\omega_s \omega_{s'})^{1/2}} F_s(\omega) .$$

Les sommations sur α , β et s' s'effectuent sans difficulté et donnent

$$\sigma_{\mu\nu}(\omega) = \frac{\omega n_d}{2V} \sum_{\substack{l, \kappa \\ l', \kappa'}} \epsilon_{\kappa} \epsilon_{\kappa'} \sum_s \frac{C_{\nu}^{(s)}(l\kappa) C_{\mu}^{(s)}(l'\kappa')}{\omega_s} F_s(\omega) . \quad (4.1.7)$$

Dans la zone de fréquence $\omega_0 - \omega_L < \omega < \omega_0 + \omega_L$, la seule contribution non nulle à la somme sur s dans l'expression (4.1.7) provient des modes localisés. Cette expression se réduit donc à

$$\sigma_{\mu\nu}(\omega) = \frac{\omega n_d}{2V} \sum_{\substack{l, \kappa \\ l', \kappa'}} \epsilon_{\kappa} \epsilon_{\kappa'} \sum_{\sigma} \frac{C_{\nu}^{(\sigma)}(l\kappa) C_{\mu}^{(\sigma)}(l'\kappa')}{\omega_0} F_{\sigma}(\omega) , \quad (4.1.8a)$$

où la fonction $F_{\sigma}(\omega)$ a, d'après (4.1.6b), l'expression

$$F_{\sigma}(\omega) = \frac{4\omega_0^2 \Gamma_{\sigma}(\omega)}{[\omega^2 - \omega_0^2 - 2\omega_0 \Delta_{\sigma}(\omega)]^2 + 4\omega_0^2 \Gamma_{\sigma}^2(\omega)} \quad (4.1.8b)$$

Dans cette expression, ω_0 désigne la fréquence des modes localisés et l'indice σ se rapporte aux modes localisés seulement. Or, on a montré dans la référence [60], que la fonction $F_{\sigma}(\omega)$ prend la même valeur pour chacun des modes localisés. Elle est donc en fait indépendante de l'indice de mode normal σ . Nous pouvons, par conséquent, récrire les expressions (4.1.8a) et (4.1.8b) en remplaçant l'indice σ par l'indice o , c'est-à-dire :

$$\sigma_{\mu\nu}(\omega) = \frac{n_d}{2V} \frac{\omega}{\omega_0} F_o(\omega) \sum_{\substack{\ell \text{ } n \\ \ell' n'}} \epsilon_n \epsilon_{n'} \sum_{\sigma} C_{\nu}^{(\sigma)}(\ell n) C_{\mu}^{(\sigma)}(\ell' n') , \quad (4.1.8c)$$

avec

$$F_o(\omega) = \frac{4\omega_o^2 \Gamma_o(\omega)}{[\omega^2 - \omega_o^2 - 2\omega_o \Delta_o(\omega)]^2 + 4\omega_o^2 \Gamma_o^2(\omega)} \quad (4.1.8d)$$

On a aussi montré, dans la référence [60] que, à l'ordre le plus bas de l'anharmonicité, la fonction $\Delta_o(\omega_o)$ décrit le décalage de ^{la} fréquence des modes localisés par rapport à sa valeur dans l'approximation harmonique. La fonction $\Gamma_o(\omega_o)$ représente la demi-largeur du pic d'absorption à un phonon de mode localisé. Les fonctions $\Delta_o(\omega)$ et $\Gamma_o(\omega)$ sont toutes les deux des fonctions à faibles variations au voisinage de $\omega = \omega_o$. En outre, leurs valeurs sont très faibles par rapport à ω_o . Nous pouvons donc simplifier l'expression (4.1.8d) de $F_o(\omega)$ en négligeant d'abord, au dénominateur, le second terme par rapport au premier. Nous négligeons ensuite, dans le crochet, le terme $2\omega_o \Delta_o(\omega)$ par rapport au terme $(\omega^2 - \omega_o^2)$. Tenant compte de ces approximations, l'expression (4.1.8d) se réduit à

$$F_o(\omega) = \frac{4\omega_o^2}{(\omega^2 - \omega_o^2)^2} \Gamma_o(\omega) \quad (4.1.8e)$$

Après substitution de (4.1.8e) dans (4.1.8c), cette dernière expression devient

$$\sigma_{\mu\nu}(\omega) = \frac{2n_d}{V} \frac{\omega_o \omega}{(\omega^2 - \omega_o^2)^2} \Gamma_o(\omega) \sum_{\substack{\ell \neq \ell' \\ \ell \neq \ell'}} \epsilon_{\ell} \epsilon_{\ell'} \sum_{\sigma} C_{\nu}^{(\sigma)}(\ell \neq \ell') C_{\mu}^{(\sigma)}(\ell' \neq \ell) \quad (4.1.9)$$

Considérons maintenant la fonction $\Gamma_o(\omega)$. A l'ordre le plus bas de l'anharmonicité, elle a pour expression [60]

$$\Gamma_o(\omega) = \frac{18\pi}{\hbar^2} \sum_{s_1 s_2} V^2(\sigma_{s_1 s_2}) \left\{ (n_{s_1} + n_{s_2} + 1) \left[\delta(\omega - \omega_{s_1} - \omega_{s_2}) - \delta(\omega + \omega_{s_1} + \omega_{s_2}) \right] \right. \\ \left. + (n_{s_1} - n_{s_2}) \left[\delta(\omega + \omega_{s_1} - \omega_{s_2}) - \delta(\omega - \omega_{s_1} + \omega_{s_2}) \right] \right\} \quad (4.1.10a)$$

où $V(s_1 s_2 s_3)$ est donné par

$$V(s_1 s_2 s_3) = \frac{1}{6} \left(\frac{\hbar}{2} \right)^{3/2} \sum_{\substack{l l' l'' \\ \kappa \kappa' \kappa''}} \sum_{\alpha \beta \gamma} \frac{\Phi_{\alpha \beta \gamma}(l \kappa, l' \kappa', l'' \kappa'')}{(\omega_{s_1} \omega_{s_2} \omega_{s_3})^{1/2}} \times \\ \times \frac{B_{\alpha}^{(s_1)}(l \kappa) B_{\beta}^{(s_2)}(l' \kappa') B_{\gamma}^{(s_3)}(l'' \kappa'')}{(M_{l \kappa} M_{l' \kappa'} M_{l'' \kappa''})^{1/2}} \quad (4.1.10b)$$

Dans cette expression, $\{ \Phi_{\alpha \beta \gamma}(l \kappa, l' \kappa', l'' \kappa'') \}$ désignent les constantes de force du troisième ordre et $\{ B_{\alpha}^{(s)}(l \kappa) \}$ sont les vecteurs propres du cristal perturbé définis par l'équation (2.2.6a).

La fréquence ω étant positive, la deuxième fonction δ du second membre de (4.1.10a) est nulle. Les indices s_1 et s_2 couvrent en principe tous les modes normaux du cristal perturbé. Cependant, pour la plupart des halogénures alcalins (en particulier, pour l'iodure de potassium) la fréquence des modes localisés dûs aux centres U (H^- ou D^-) est supérieure à deux fois la fréquence maximum ω_L du cristal parfait. Dans ces conditions, les seules contributions non nulles à $\Gamma_o(\omega)$ proviennent

des termes dans lesquels l'un des indices s_1 et s_2 se rapporte à un mode localisé tandis que l'autre se rapporte à un mode du continuum (dont la fréquence est inférieure à ω_L). Deux cas sont donc à envisager, suivant que s_1 ou s_2 se rapporte à un mode localisé. Si c'est s_1 , nous avons

$$\begin{aligned} \Gamma_o^{(1)}(\omega) = \frac{18\pi}{\hbar^2} \sum_{\sigma' s} V^2(\sigma, \sigma' s) \left\{ (n_o + n_s + 1) \delta(\omega - \omega_o - \omega_s) \right. \\ \left. + (n_o - n_s) \left[\delta(\omega + \omega_o - \omega_s) - \delta(\omega - \omega_o + \omega_s) \right] \right\} . \end{aligned}$$

(4.1.11a)

Si, au contraire, c'est s_2 qui se rapporte à un mode localisé, nous avons

$$\begin{aligned} \Gamma_o^{(2)}(\omega) = \frac{18\pi}{\hbar^2} \sum_{s \sigma'} V^2(\sigma, s \sigma') \left\{ (n_s + n_o + 1) \delta(\omega - \omega_s - \omega_o) \right. \\ \left. + (n_s - n_o) \left[\delta(\omega + \omega_s - \omega_o) - \delta(\omega - \omega_s + \omega_o) \right] \right\} . \end{aligned}$$

(4.1.11b)

Comme ω doit être positif, la fonction $\delta(\omega - \omega_s + \omega_o)$ est identiquement nulle. D'un autre côté, le coefficient $V(s_1 s_2 s_3)$ dont l'expression est donnée par (4.1.10b) est complètement symétrique en s_1 , s_2 et s_3 . Nous avons en particulier

$$V(\sigma, \sigma' s) = V(\sigma, s \sigma') .$$

Ainsi, les expressions (4.1.11a et b) sont égales et l'expression totale de $\Gamma_o(\omega)$ [= $\Gamma_o^{(1)}(\omega) + \Gamma_o^{(2)}(\omega)$] peut s'écrire

$$\Gamma_o(\omega) = \frac{36\pi}{\hbar^2} \sum_{s\sigma'} v^2(\sigma\sigma's) \left\{ (n_s + n_o + 1) \delta(\Omega - \omega_s) + (n_s - n_o) \delta(\Omega + \omega_s) \right\},$$

(4.1.11c)

où

$$\Omega = \omega - \omega_o \quad .$$

(4.1.12)

L'expression entre accolades dans (4.1.11c) peut aussi s'écrire

$$\begin{aligned} \{ \} &= [n(\omega_s) + 1] \delta(\Omega - \omega_s) + n(\omega_s) \delta(\Omega + \omega_s) + n(\omega_o) [\delta(\Omega - \omega_s) - \delta(\Omega + \omega_s)] \\ &= [n(\Omega) + 1] \delta(\Omega - \omega_s) + n(-\Omega) \delta(\Omega + \omega_s) + n(\omega_o) [\delta(\Omega - \omega_s) - \delta(\Omega + \omega_s)] \\ &= [n(\Omega) + 1] \delta(\Omega - \omega_s) - [n(\Omega) + 1] \delta(\Omega + \omega_s) + n(\omega_o) [\delta(\Omega - \omega_s) - \delta(\Omega + \omega_s)] \\ &= [n(\omega_o) + n(\Omega) + 1] [\delta(\Omega - \omega_s) - \delta(\Omega + \omega_s)] \\ &= 2\omega_s \operatorname{sgn} \Omega [n(\omega_o) + n(\Omega) + 1] \delta(\Omega^2 - \omega_s^2) \quad . \end{aligned}$$

(4.1.13)

En tenant compte de (4.1.13), l'expression (4.1.11c), devient

$$\Gamma_o(\Omega) = \frac{72\pi}{\hbar^2} \operatorname{sgn} \Omega [n(\omega_o) + n(\Omega) + 1] \sum_{s\sigma'} v^2(\sigma\sigma's) \omega_s \delta(\Omega^2 - \omega_s^2) \quad .$$

(4.1.14a)

Rappelons que la fonction $\Gamma_0(\omega)$ a la même valeur pour chacun des modes localisés. Or pour les cristaux d'halogénures alcalins contenant des centres U, les modes localisés sont triplement dégénérés. Nous pouvons donc récrire l'expression (4.1.14a) comme étant le tiers de sa somme sur l'indice de mode localisé σ ,

$$\Gamma_0(\Omega) = \frac{24\pi}{\hbar^2} \text{sgn } \Omega [n(\omega_0) + n(\Omega) + 1] \sum_{\sigma\sigma's} v^2(\sigma\sigma's) \omega_s \delta(\Omega^2 - \omega_s^2) \quad (4.1.14b)$$

En tenant compte de l'expression explicite (4.1.10b) des coefficients $V(s_1 s_2 s_3)$, nous avons

$$\sum_{s\sigma\sigma'} v^2(\sigma\sigma's) \omega_s \delta(\Omega^2 - \omega_s^2) = \frac{1}{36} \left(\frac{\hbar}{2}\right)^3 \sum_{s\sigma\sigma'} \sum_{\substack{l\kappa\alpha \\ l'\kappa'\beta \\ l''\kappa''\gamma}} \sum_{\substack{l_1\kappa_1\alpha_1 \\ l'_1\kappa'_1\beta_1 \\ l''_1\kappa''_1\gamma_1}} x$$

$$x \frac{\Phi_{\alpha\beta\gamma}(l\kappa, l'\kappa', l''\kappa'') \Phi_{\alpha_1\beta_1\gamma_1}(l_1\kappa_1, l'_1\kappa'_1, l''_1\kappa''_1)}{\omega_0^2} x$$

$$x \frac{B_{\alpha}^{(\sigma)}(l\kappa) B_{\beta}^{(\sigma')} (l'\kappa') B_{\gamma}^{(s)}(l''\kappa'') B_{\alpha_1}^{(\sigma)}(l_1\kappa_1) B_{\beta_1}^{(\sigma')} (l'_1\kappa'_1) B_{\gamma_1}^{(s)}(l''_1\kappa''_1)}{(M_{l\kappa} M_{l'\kappa'} M_{l''\kappa''} M_{l_1\kappa_1} M_{l'_1\kappa'_1} M_{l''_1\kappa''_1})^{1/2}} \delta(\Omega^2 - \omega_s^2)$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{36} \left(\frac{A}{2}\right)^3 \frac{1}{\omega_0^2} \sum_{\substack{\ell \kappa \alpha \\ \nu \kappa' \beta \\ \ell'' \kappa'' \gamma}} \sum_{\substack{\ell \kappa \alpha \\ \nu \kappa' \beta \\ \ell'' \kappa'' \gamma}} \Phi_{\alpha \beta \gamma}(\ell \kappa, \ell \kappa', \ell'' \kappa'') \Phi_{\alpha_1 \beta_1 \gamma_1}(\ell_1 \kappa_1, \ell_1' \kappa_1', \ell_1'' \kappa_1'') \times \\
&\times \sum_{\sigma} C_{\alpha}^{(\sigma)}(\ell \kappa) C_{\alpha_1}^{(\sigma)}(\ell_1 \kappa_1) \sum_{\sigma'} C_{\beta}^{(\sigma')}(\ell' \kappa') C_{\beta_1}^{(\sigma')}(\ell_1' \kappa_1') \times \\
&\times \sum_s \frac{B_{\gamma}^{(s)}(\ell'' \kappa'') B_{\gamma_1}^{(s)}(\ell_1'' \kappa_1'')}{(M_{\ell'' \kappa''} M_{\ell_1'' \kappa_1''})^{1/2}} \delta(\Omega^2 - \omega_s^2) .
\end{aligned}$$

(4.1.15)

Dans l'expression (4.1.15), $\{\tilde{C}^{(\sigma)}(\ell \kappa)\}$ désignent les vecteurs propres définis par (2.2.8) et les indices σ et σ' se rapportent aux modes localisés. L'indice s couvre en principe les modes du continuum seulement. Mais dans l'intervalle de fréquence qui nous intéresse ici, à savoir $0 < |\Omega| < \omega_L$, la fonction $\delta(\Omega^2 - \omega_s^2)$ est identiquement nulle pour $\omega_s = \omega_0$. Par conséquent, nous pouvons considérer que l'indice s couvre tous les modes normaux du cristal perturbé, y compris les modes localisés. D'après (2.2.13), la somme sur s dans l'expression (4.1.15) peut donc s'écrire

$$\sum_s \frac{B_{\gamma}^{(s)}(\ell'' \kappa'') B_{\gamma_1}^{(s)}(\ell_1'' \kappa_1'')}{(M_{\ell'' \kappa''} M_{\ell_1'' \kappa_1''})^{1/2}} \delta(\Omega^2 - \omega_s^2) = \frac{1}{\pi} \text{Im } U_{\gamma \gamma_1}(\ell'' \kappa'', \ell_1'' \kappa_1''; \Omega^2 - i0) .$$

(4.1.16)

En tenant compte de (4.1.16), (4.1.15), (4.1.14b) et (4.1.8e), l'expression (4.1.8c) devient

$$\begin{aligned}
\sigma_{\mu\nu}(\omega) = & \frac{\hbar n_d}{54V} \frac{\omega}{\omega_0} \frac{\text{sgn } \Omega}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2} [n(\omega_0) + n(\Omega) + 1] \sum_{\substack{l \kappa \\ l' \kappa'}} \epsilon_{\kappa} \epsilon_{\kappa'} \times \\
& \times \sum_{\sigma} c_{\nu}^{(\sigma)}(l\kappa) c_{\mu}^{(\sigma)}(l'\kappa') \times \\
& \times \sum_{\substack{l_1 \kappa_1 \alpha \\ l_2 \kappa_2 \beta \\ l_3 \kappa_3 \gamma}} \sum_{\substack{l'_1 \kappa'_1 \alpha' \\ l'_2 \kappa'_2 \beta' \\ l'_3 \kappa'_3 \gamma'}} \bar{\Phi}_{\alpha\beta\gamma}(l_1 \kappa_1, l_2 \kappa_2, l_3 \kappa_3) \bar{\Phi}_{\alpha'\beta'\gamma'}(l'_1 \kappa'_1, l'_2 \kappa'_2, l'_3 \kappa'_3) \times \\
& \times \sum_{\sigma_1} c_{\alpha}^{(\sigma_1)}(l_1 \kappa_1) c_{\alpha'}^{(\sigma_1)}(l'_1 \kappa'_1) \sum_{\sigma_2} c_{\beta}^{(\sigma_2)}(l_2 \kappa_2) c_{\beta'}^{(\sigma_2)}(l'_2 \kappa'_2) \times \\
& \times \text{Im } U_{\gamma\gamma'}(l_3 \kappa_3, l'_3 \kappa'_3; \Omega^2 - i0).
\end{aligned}$$

(4.1.17)

Cette expression est générale. Elle s'applique à tous les cristaux contenant des impuretés substitutionnelles isolées pour lesquels, les modes localisés ont une fréquence supérieure à $2\omega_L$.

Le calcul de l'expression (4.1.17) de $\sigma_{\mu\nu}$ est en général compliqué. Il est, en effet, nécessaire de connaître, de manière explicite, les vecteurs propres $\{c^{(\sigma)}(l\kappa)\}$ du cristal perturbé. Or, la détermination de ces vecteurs propres est, dans le cas général, difficile. En outre, dans cette expression, les divers indices doubles $(l\kappa)$ doivent couvrir tous les sites du

réseau cristallin. Mais les amplitudes (réduites) de vibration $\{ \tilde{C}^{(\sigma)}(\ell n) \}$ d'un mode localisé décroît très rapidement quand la distance du site (ℓn) au site de l'impureté augmente. Il en résulte qu'en général, une bonne approximation est obtenue en considérant que $\tilde{C}^{(\sigma)}(\ell n)$ est nul partout, sauf au voisinage immédiat de l'impureté. Nous allons donc simplifier l'expression (4.1.17) de la partie réelle du tenseur de conductivité en faisant les deux approximations suivantes :

- Nous supposons d'abord que seules les caractéristiques dynamiques relatives au site d'un atome d'impureté et à ceux de ses six proches voisins sont directement affectées par la présence de l'impureté. Autrement dit, le sous-espace $\delta \tilde{\ell}$ sera constitué par ces sept ions seulement et toutes les amplitudes $\{ \tilde{C}^{(\sigma)}(\ell n) \}$ seront nulles, sauf celles qui se rapportent à l'impureté ou à l'une de ses proches voisins.

- Nous supposons ensuite que seules les forces anharmoniques entre l'impureté et chacun de ses proches voisins sont appréciables et nous négligeons celles qui s'exercent entre ses proches voisins. Cette approximation est justifiée par le fait que, dans les cristaux d'halogénures alcalins, les forces anharmoniques sont surtout dues au potentiel de recouvrement qui a une très courte portée [62].

Comme conséquence de la première approximation, les indices doubles (ℓn) , $(\ell' n')$, $(\ell_3 n_3)$ et $(\ell'_3 n'_3)$ dans l'expression (4.1.17) sont maintenant restreints aux seuls sites occupés par l'impureté et ses proches voisins. Dans ce cas, la seconde approximation implique qu'au moins un des deux indices $(\ell_1 n_1)$ et $(\ell_2 n_2)$ doit se rapporter au site de l'impureté. Comme les amplitudes de vibration $\tilde{C}^{(\sigma)}(\ell n)$ des ions proches voisins de l'impureté sont elles-mêmes très faibles par rapport à celle de l'ion d'impureté, nous pouvons même restreindre à la fois les deux indices $(\ell_1 n_1)$ et $(\ell_2 n_2)$ au site de l'impureté. Evidemment, le même raisonnement s'applique aux indices $(\ell'_1 n'_1)$ et $(\ell'_2 n'_2)$.

Avec ces approximations, l'expression (4.1.17) se simplifie et devient

$$\begin{aligned}
 \sigma_{\mu\nu}(\omega) = & \left(\frac{\hbar n_d}{54V} \right) \frac{\omega}{\omega_0} \frac{\text{sgn } \Omega}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2} [n(\omega) + n(\Omega) + 1] \sum_{\substack{\ell \kappa \\ \ell' \kappa'}} \epsilon_{\kappa} \epsilon_{\kappa'} x \\
 & x \sum_{\sigma} C_{\nu}^{(\sigma)}(\ell \kappa) C_{\mu}^{(\sigma)}(\ell' \kappa') x \\
 & x \sum_{\substack{\ell_3 \kappa_3 \gamma \\ \ell'_3 \kappa'_3 \gamma'}} \sum_{\substack{\alpha \beta \\ \alpha' \beta'}} \Phi_{\alpha \beta \gamma}(0-, 0-, \ell_3 \kappa_3) \Phi_{\alpha' \beta' \gamma'}(0-, 0-, \ell'_3 \kappa'_3) x \\
 & x \sum_{\sigma_1} C_{\alpha}^{(\sigma_1)}(0-) C_{\alpha'}^{(\sigma_1)}(0-) \sum_{\sigma_2} C_{\beta}^{(\sigma_2)}(0-) C_{\beta'}^{(\sigma_2)}(0-) \text{Im } U_{\gamma \gamma'}(\ell_3 \kappa_3, \ell'_3 \kappa'_3; \Omega^2 - i0),
 \end{aligned}
 \tag{4.1.18}$$

où $(\ell \kappa) = (0-)$ désigne le site de l'impureté. Tous les indices doubles $(\ell \kappa), \dots$ dans cette expression se rapportent maintenant aux sites de l'impureté et de ses proches voisins seulement.

L'expression (4.1.18) de $\sigma_{\mu\nu}(\omega)$ est valable pour tout modèle d'impureté substitutionnelle dont le sous espace $\delta \mathcal{L}$ associé se compose de l'ion d'impureté et de ses proches voisins. Pour pouvoir appliquer cette formule à un cas concret, il est donc nécessaire de choisir un modèle pour décrire l'impureté.

Sans restreindre la généralité des calculs, nous pouvons supposer que le site $(\ell \kappa) = (0-)$ occupé par l'ion d'impureté coïncide avec l'origine des axes de coordonnées. Dans ce cas, le modèle le plus général pour un ion d'impureté ponctuel, est

représenté par la matrice $\delta \underline{l}$ dont l'expression est donnée par (2.2.4), à savoir

$$\delta l_{\alpha\beta}(\ell n, \ell' n'; \omega^2) = \epsilon \omega^2 M_- \delta_{\ell 0} \delta_{\ell' 0} \delta_{n-} \delta_{n' -} \delta_{\alpha\beta} + \Delta \Phi_{\alpha\beta}(\ell n, \ell' n'). \quad (4.1.19)$$

Dans cette expression, la quantité ϵ qui caractérise le défaut de masse réel a la valeur

$$\epsilon = 1 - \frac{M'_-}{M_-},$$

où M'_- est la masse de l'ion d'impureté et M_- , celle de l'ion d'halogène remplacé. Comme pour les constantes de force $\{ \Phi_{\alpha\beta}(\ell n, \ell' n') \}$, les variations de constantes de force $\{ \Delta \Phi_{\alpha\beta}(\ell n, \ell' n') \}$ doivent satisfaire à la relation

$$\sum_{\ell' n'} \Delta \Phi_{\alpha\beta}(\ell n, \ell' n') = 0. \quad (4.1.20a)$$

Cette relation est une conséquence de la condition d'invariance de l'énergie du cristal par rapport à un déplacement rigide. Dans le cas présent, la relation (4.1.20a) a la forme explicite suivante :

$$\Delta \Phi_{xx}(0-, 0-) + 2\Delta \Phi_{xx}(0-, 1+) + 4\Delta \Phi_{yy}(0-, 1+) = 0, \quad (4.1.20b)$$

où (1+) repère le site proche voisin de l'impureté situé sur la branche positive de l'axe des x.

Le modèle général, pour une impureté ponctuelle, décrit par la matrice (4.1.19), a déjà été utilisé dans la section (3.2) de ce mémoire, pour le calcul de la diffusion Raman du premier ordre par des impuretés substitutionnelles dans les

cristaux d'halogénures alcalins.

Si on suppose que toutes les variations de constantes de force $\{ \Delta\Phi_{\alpha\beta} (l\kappa, l'\kappa') \}$ sont nulles, l'expression (4.1.21) se réduit à

$$\delta l_{\alpha\beta}(l\kappa, l'\kappa'; \omega^2) = \epsilon \omega^2 M_- \delta_{l0} \delta_{l'0} \delta_{\kappa-} \delta_{\kappa'-} \delta_{\alpha\beta} \quad . \quad (4.1.21)$$

La matrice δl correspondante décrit alors un modèle de simple défaut de masse pour l'impureté. Nous avons utilisé ce modèle, dans la section 3.3 de ce mémoire, pour calculer le spectre Raman du premier ordre d'un cristal désordonné de la structure du diamant.

Nous utilisons ^{ou} aussi, dans le présent chapitre, un troisième modèle d'impureté substitutionnelle que nous appellerons modèle de "défaut de masse effectif". Ce modèle est très semblable à celui utilisé, dans un autre but, par FIESCHI, NARDELLI et TERZI [36]. Il correspond à l'approximation dans laquelle toutes les variations de constantes de force $\{ \Delta\Phi_{\alpha\beta} (l\kappa, l'\kappa') \}$ sont nulles, excepté celles qui sont associées au site de l'impureté à savoir $\{ \Delta\Phi_{\alpha\beta} (0-, 0-) \}$. Dans une opération de symétrie qui amène le cristal sur lui-même, laissant fixe le site de l'impureté, les constantes de forces se transforment suivant les composantes d'un tenseur du second ordre. Les variations de constantes de force suivent les mêmes lois de transformation que les constantes de force. Or, dans un cristal d'halogénure alcalin, le site de l'impureté a la symétrie O_h . On peut alors montrer aisément que le tenseur $\Delta\Phi_{\alpha\beta} (0-, 0-)$ est diagonal et isotrope, c'est-à-dire que

$$\Delta\Phi_{\alpha\beta}(0-, 0-) = \delta_{\alpha\beta} \Delta\Phi \quad (4.1.22)$$

où $\Delta\Phi$ est un scalaire. Dans le cas présent, l'expression (4.1.19) de la matrice $\delta\tilde{l}$ se réduit donc à

$$\delta l_{\alpha\beta}(l\kappa, l'\kappa'; \omega^2) = (\epsilon \omega^2 M_- + \Delta\Phi) \delta_{l0} \delta_{l'0} \delta_{\kappa-} \delta_{\kappa'-} \delta_{\alpha\beta} \quad (4.1.23a)$$

Nous pouvons récrire cette expression sous la forme

$$\delta l_{\alpha\beta}(l\kappa, l'\kappa'; \omega^2) = \epsilon' \omega^2 M_- \delta_{l0} \delta_{l'0} \delta_{\kappa-} \delta_{\kappa'-} \delta_{\alpha\beta} \quad (4.1.23b)$$

dans laquelle nous avons défini le "défaut de masse effectif" ϵ' par

$$\epsilon' = \epsilon + \frac{\Delta\Phi}{\omega^2 M_-} \quad (4.1.23c)$$

Dans le cas général, ϵ' dépend donc de la fréquence ω . Mais pour des modes localisés, ϵ' a l'expression suivante :

$$\epsilon' = \epsilon + \frac{\Delta\Phi}{\omega_0^2 M_-} \quad (4.1.23d)$$

et ne dépend plus de la fréquence ω .

Le modèle de défaut de masse effectif pour l'impureté que nous venons de décrire contrevient de manière flagrante à la condition d'invariance (4.1.20b). L'emploi de ce modèle peut cependant être justifié de la manière suivante. Dans l'expression (4.1.19) de la matrice $\delta\tilde{l}$, le terme en ω^2 qui est non nul pour le site de l'impureté seulement a, en général, dans le cas des modes localisés ($\omega = \omega_0$), une valeur beaucoup plus grande que n'importe quelle variation de constante de force $\Delta\Phi_{\alpha\beta}(l\kappa, l'\kappa')$. Par conséquent, quoique les variations de constantes de force $\Delta\Phi_{xx}(0-, 1+)$ et $\Delta\Phi_{yy}(0-, 1+)$ ne

soient pas réellement petites par rapport à la variation de constante de force $\Delta\Phi_{xx}$ (0-, 0-) au site de l'impureté, elles sont en fait très petites par rapport au terme en ω^2 .

Pour fixer les idées, nous allons maintenant supposer que le centre U est décrit par le modèle de défaut de masse simple. On pourra vérifier facilement que tous les calculs qui vont suivre demeurent valables pour un modèle de défaut de masse effectif. Il suffit de remplacer, dans toutes les expressions, la valeur réelle ϵ du défaut de masse par sa valeur effective ϵ' .

En tenant compte de (4.1.21), nous pouvons écrire les équations du mouvement (2.2.17) sous la forme

$$C_{\nu}^{(\sigma)}(\ell n) = \epsilon M_- \omega_0^2 \sum_{\alpha} G_{\nu\alpha}(\ell n, 0-; \omega_0^2) C_{\alpha}^{(\sigma)}(0-) \quad (4.1.24a)$$

En exprimant explicitement les fonctions de Green

$$G_{\nu\alpha}(\ell n, 0-; \omega_0^2) \text{ suivant (2.2.14), l'équation (4.1.24a) devient}$$

$$C_{\nu}^{(\sigma)}(\ell n) = \frac{\epsilon M_- \omega_0^2}{N(M_- M_n)^{1/2}} \sum_{\tilde{k}j\alpha} \frac{W_{\nu}(\ell n | \tilde{k}j) W_{\alpha}(- | \tilde{k}j)}{\omega_0^2 - \omega_j^2(\tilde{k})} e^{2\pi i \tilde{k} \cdot x(\ell n)} C_{\alpha}^{(\sigma)}(0-) \quad (4.1.24b)$$

A l'aide de cette équation, nous allons maintenant calculer les sommes sur σ , σ_1 , σ_2 , (ℓn) et $(\ell' n')$ dans (4.1.18). Pour cela, nous définissons d'abord un coefficient C_{ν} par

$$C_{\nu} = \sum_{\ell n} \epsilon_n C_{\nu}^{(\sigma)}(\ell n) = \frac{\epsilon M_- \omega_0^2}{N M_-^{1/2}} \sum_{\ell n} \sum_{\tilde{k}j\alpha} \frac{\epsilon_n}{M_n^{1/2}} \frac{W_{\nu}(\ell n | \tilde{k}j) W_{\alpha}(- | \tilde{k}j)}{\omega_0^2 - \omega_j^2(\tilde{k})} e^{2\pi i \tilde{k} \cdot x(\ell n)} C_{\alpha}^{(\sigma)}(0-) \quad .$$

La sommation sur l'indice de maille l peut être effectuée en utilisant la relation (3.3.8). Elle donne un facteur $N \Delta(\underline{k})$.

Si nous sommes ensuite sur $\underline{k}$, nous obtenons

$$C_v = \frac{\epsilon M_- \omega_o^2}{M_-^{1/2}} \sum_{j\alpha} \frac{\epsilon_\alpha}{M_\alpha^{1/2}} \frac{W_v(\alpha|\underline{0}j)}{\omega_o^2 - \omega_j^2(\underline{0})} \frac{W_\alpha(-|\underline{0}j)}{(\underline{0})} C_\alpha^{(\sigma)}(0-) \quad .$$

En écrivant explicitement la somme sur α et en tenant compte de (4.1.4b), nous avons

$$C_v = \frac{\epsilon M_- \omega_o^2 \tilde{e}}{M_-^{1/2}} \sum_{j\alpha} C_\alpha^{(\sigma)}(0-) \frac{W_\alpha(-|\underline{0}j)}{\omega_o^2 - \omega_j^2(\underline{0})} \left[\frac{W_v(+|\underline{0}j)}{M_+^{1/2}} - \frac{W_v(-|\underline{0}j)}{M_-^{1/2}} \right] \quad .$$

(4.1.25)

Si j se rapporte à une branche 'acoustique, l'expression entre crochets de (4.1.25) s'annule, d'après (3.3.13). Les modes acoustiques n'apportent donc pas de contribution au coefficient C_v . Si j se rapporte à une branche optique, nous avons [11]

$$\sqrt{M_+} e_{\underline{\omega}}(+|\underline{0}j) = - \sqrt{M_-} e_{\underline{\omega}}(-|\underline{0}j) \quad .$$

(4.1.26)

Donc

$$\left[\frac{W_v(+|\underline{0}j)}{M_+^{1/2}} - \frac{W_v(-|\underline{0}j)}{M_-^{1/2}} \right] = - \left[\frac{\sqrt{M_-}}{M_+} + \frac{1}{\sqrt{M_-}} \right] W_v(-|\underline{0}j) \quad ,$$

et

$$C_v = \sum_{\ell n} \epsilon_n C_v^{(\sigma)}(\ell n) = -\epsilon \omega_o^2 \tilde{\epsilon} \left(\frac{M_+ + M_-}{M_+} \right) \sum_{j\alpha} C_\alpha^{(\sigma)}(0-) \frac{W_\alpha(-|\underline{0}j) W_v(-|\underline{0}j)}{\omega_o^2 - \omega_j^2(\underline{0})} .$$

(4.1.27)

Dans cette expression de C_v , l'indice j couvre les branches optiques seulement. La somme suivante :

$$\left(\sum \right) \equiv \sum_{\sigma} \sum_{\ell n} \epsilon_n \epsilon_{n'} C_v^{(\sigma)}(\ell n) C_\mu^{(\sigma)}(\ell' n') ,$$

(4.1.28)

qui figure dans (4.1.18), peut maintenant s'écrire, d'après (4.1.27),

$$\left(\sum \right) = \left(\epsilon \omega_o^2 \tilde{\epsilon} \frac{M_+ + M_-}{M_+} \right)^2 \sum_{\sigma} \sum_{jj'} \sum_{\alpha\beta} C_\alpha^{(\sigma)}(0-) C_\beta^{(\sigma)}(0-) \times$$

$$\times \frac{W_\alpha(-|\underline{0}j) W_v(-|\underline{0}j)}{\omega_o^2 - \omega_j^2(\underline{0})} \frac{W_\beta(-|\underline{0}j') W_\mu(-|\underline{0}j')}{\omega_o^2 - \omega_{j'}^2(\underline{0})} .$$

(4.1.29)

Nous montrerons dans l'appendice C que

$$\sum_{\sigma} C_\alpha^{(\sigma)}(0-) C_\beta^{(\sigma)}(0-) = S \delta_{\alpha\beta}$$

(4.1.30a)

avec

$$S = \left[\epsilon M_- (G-1) \right]^{-1} ,$$

(4.1.30b)

$$G = \frac{\epsilon \omega_o^4}{3N} \sum_{\tilde{k}, j} \frac{\tilde{W}(-|\tilde{k}j) \cdot \tilde{W}^*(+|\tilde{k}j)}{(\omega_o^2 - \omega_j^2(\tilde{k}))^2} \quad (4.1.30c)$$

Revenons à la somme (4.1.29). Nous pouvons d'abord effectuer la sommation sur σ en utilisant le résultat exprimé par (4.1.30b). Nous pouvons ensuite sommer sur β . Nous obtenons ainsi

$$\left(\sum \right) = S \left(\epsilon \omega_o^2 \tilde{\epsilon} \frac{M_+ + M_-}{M_+} \right)^2 \sum_{j, j', \alpha} \frac{W_\alpha(-|\tilde{0}j) W_\nu(-|\tilde{0}j)}{\omega_o^2 - \omega_j^2(\tilde{0})} \frac{W_\alpha(-|\tilde{0}j') W_\mu(-|\tilde{0}j')}{\omega_o^2 - \omega_{j'}^2(\tilde{0})} \quad (4.1.31)$$

où j et j' couvrent seulement les branches optiques. On peut démontrer, avec l'aide des relations (2.1.11a et b) et (4.1.26) que, pour un cristal ionique de la structure du sel marin, les vecteurs propres des modes optiques satisfont aux relations d'orthonormalité et de clôture suivantes :

$$\sum_{\alpha} W_\alpha^*(-|\tilde{0}j) W_\alpha(-|\tilde{0}j') = \lambda \delta_{jj'} \quad , \quad (4.1.32a)$$

$$\sum_j W_\alpha(-|\tilde{0}j) W_\beta^*(-|\tilde{0}j) = \lambda \delta_{\alpha\beta} \quad , \quad (4.1.32b)$$

où $\lambda = M_+ / (M_+ + M_-)$ et où j et j' se rapportent à une quelconque des branches optiques. A l'aide de ces relations, nous pouvons maintenant effectuer successivement les sommations sur α et j' dans (4.1.31). Nous obtenons

$$\left(\sum \right) = \lambda S \left(\frac{\epsilon \omega_o^2 \tilde{\epsilon}}{\lambda} \right)^2 \sum_{j=\text{opt}} \frac{W_\nu(-|\tilde{0}j) W_\mu(-|\tilde{0}j)}{(\omega_o^2 - \omega_j^2(\tilde{0}))^2} \quad (4.1.33)$$

Attribuons respectivement à j les valeurs 1,2,3 pour les branches optiques longitudinale et transverses et désignons par $\omega_{\ell}(\underline{0})$

et $\omega_t(\underline{0})$ les fréquences des modes optiques longitudinal et transverses (doublement dégénérés) à vecteur d'onde nul.

Nous pouvons écrire la somme sur j dans (4.1.33) sous la forme explicite

$$\left(\sum\right) = \lambda S \left(\frac{\varepsilon \omega_o^2 \tilde{\varepsilon}}{\lambda}\right)^2 \left[\frac{W_{\mu}(-|\underline{0}1)W_{\nu}(-|\underline{0}1)}{\omega_o^2 - \omega_{\ell}^2(\underline{0})} + \frac{W_{\mu}(-|\underline{0}2)W_{\nu}(-|\underline{0}2) + W_{\mu}(-|\underline{0}3)W_{\nu}(-|\underline{0}3)}{(\omega_o^2 - \omega_t^2(\underline{0}))^2} \right]$$

En additionnant et en retranchant un terme $W_{\mu}(-|\underline{0}1)W_{\nu}(-|\underline{0}1)$ au numérateur de la seconde fraction à l'intérieur des accolades et en tenant compte de la relation de clôture (4.1.32b), nous obtenons

$$\left(\sum\right) = \lambda S \left(\frac{\varepsilon \omega_o^2 \tilde{\varepsilon}}{\lambda}\right)^2 \left[\frac{W_{\mu}(-|\underline{0}1)W_{\nu}(-|\underline{0}1)}{(\omega_o^2 - \omega_{\ell}^2(\underline{0}))^2} + \frac{\lambda \delta_{\mu\nu} - W_{\mu}(-|\underline{0}1)W_{\nu}(-|\underline{0}1)}{(\omega_o^2 - \omega_t^2(\underline{0}))^2} \right] \quad (4.1.34)$$

Le vecteur propre du mode optique longitudinal à vecteur d'onde nul a été déterminé dans la référence [62] et a l'expression suivante:

$$\tilde{W}(-|\underline{0}1) = -\lambda \frac{\underline{k}}{|\underline{k}|} \quad (4.1.35)$$

Après substitution de l'expression (4.1.35) de $\tilde{W}(-|\underline{0}1)$ dans la somme (4.1.34), cette dernière devient

$$\left(\sum\right) = S(\varepsilon \omega_o^2 \tilde{\varepsilon})^2 \left\{ \frac{1}{(\omega_o^2 - \omega_{\ell}^2(\underline{0}))^2} \frac{k_{\mu} k_{\nu}}{k^2} + \frac{1}{(\omega_o^2 - \omega_t^2(\underline{0}))^2} \left(\delta_{\mu\nu} - \frac{k_{\mu} k_{\nu}}{k^2} \right) \right\} \quad (4.1.36)$$

Tenant compte de (4.1.36), (4.1.28), et (4.1.30a), nous pouvons récrire l'expression (4.1.18), après avoir successivement

effectué les sommations sur σ_1, σ_2 puis sur α', β' ,

$$\sigma_{\mu\nu}(\omega) = \left\{ \frac{1}{(\omega_o^2 - \omega_{\ell}^2(\underline{Q}))^2} \frac{k_{\mu} k_{\nu}}{k^2} + \frac{1}{(\omega_o^2 - \omega_t^2(\underline{Q}))^2} \left(\delta_{\mu\nu} - \frac{k_{\mu} k_{\nu}}{k^2} \right) \right\} A(\omega) ,$$

(4.1.37a)

où

$$A(\omega) = S^3 \epsilon^2 \omega_o^4 \tilde{\epsilon}^2 \left(\frac{\hbar n_d}{54V} \right) \frac{\omega}{\omega_o} \frac{\text{sgn } \Omega}{(\omega^2 - \omega_o^2)^2} [n(\omega) + n(\Omega) + 1] \times$$

$$\times \sum_{\substack{\ell \quad \kappa \quad \alpha \\ \ell' \kappa' \beta}} \sum_{\mu \nu} \Phi_{\mu\nu\alpha}(0-, 0-, \ell\kappa) \Phi_{\mu\nu\beta}(0-, 0-, \ell'\kappa') \text{Im } U_{\alpha\beta}(\ell\kappa, \ell'\kappa'; \Omega^2 - i0) .$$

(4.1.37b)

La partie réelle du tenseur de conductivité $\sigma_{\mu\nu}(\omega)$ dont l'expression est donnée par (4.1.37a) peut être séparée en deux parties qui représentent respectivement les réponses du cristal aux ondes électromagnétiques longitudinales et transversales, suivant

$$\sigma_{\mu\nu}(\omega) = \sigma_{\mu\nu}^{(\ell)}(\omega) + \sigma_{\mu\nu}^{(t)}(\omega) ,$$

(4.1.38a)

$$\sigma_{\mu\nu}^{(\ell)}(\omega) = \frac{1}{(\omega_o^2 - \omega_{\ell}^2(\underline{Q}))^2} \frac{k_{\mu} k_{\nu}}{k^2} A(\omega) ,$$

(4.1.38b)

$$\sigma_{\mu\nu}^{(t)}(\omega) = \frac{1}{(\omega_o^2 - \omega_t^2(\underline{Q}))^2} \left(\delta_{\mu\nu} - \frac{k_{\mu} k_{\nu}}{k^2} \right) A(\omega) ,$$

$$= \left(\delta_{\mu\nu} - \frac{k_{\mu} k_{\nu}}{k^2} \right) \sigma^{(t)}(\omega) ,$$

(4.1.38c)

où $\sigma^{(t)}(\omega)$ est un scalaire. Les ondes lumineuses étant transversales, la réponse du cristal à la lumière incidente est décrite par la partie réelle transverse de la conductivité $\sigma^{(t)}(\omega)$. Cette quantité est liée au coefficient scalaire d'absorption infra-rouge de réseau $K(\omega)$ par [62]

$$K(\omega) = \frac{4\pi \sigma^{(t)}(\omega)}{c\eta(\omega)} \quad (4.1.39)$$

où c est la vitesse de la lumière et $\eta(\omega)$ est l'indice de réfraction du cristal.

Dans ce qui suit, nous attribuerons par convention, à l'indice de maille ℓ , les valeurs respectives 0 pour l'impureté, 1, 2, 3 et $\bar{1}$, $\bar{2}$, $\bar{3}$ pour les six proches voisins (ions positifs d'alcalins) supposés situés sur les branches positives et négatives des axes de coordonnées. Chaque fois où il n'y a pas risque de confusion, nous omettrons l'indice d'espèce atomique κ .

En substituant l'expression (4.1.38c) de $\sigma^{(t)}(\omega)$ dans (4.1.39), et en tenant compte de (4.1.37b), nous obtenons

$$K^{(A)}(\omega) = \frac{2n_d}{3} \frac{\pi \hbar \epsilon_0^2 \tilde{\epsilon}_S^2}{cV\eta(\omega)} \frac{\omega_o^3 \omega}{(\omega_o^2 - \omega_{t\sim}^2(0))^2 (\omega^2 - \omega_o^2)^2} \text{sgn } \Omega[n(\omega_o) + n(\Omega) + 1] \sum^{(A)} \quad (4.1.40a)$$

où $\sum^{(A)}$ représente la somme

$$\sum^{(A)} = \sum_{\ell \ell'} \sum_{\substack{\mu \nu \\ \alpha \beta}} \Phi_{\mu \nu \alpha}(0, 0, \ell) \Phi_{\mu \nu \beta}(0, 0, \ell') \text{Im } U_{\alpha \beta}(\ell \ell'; \Omega^2 - i0), \quad (4.1.40b)$$

$\mu, \nu, \alpha, \beta = x, y, z;$

$\ell, \ell' = 0, 1, 2, 3, \bar{1}, \bar{2}, \bar{3}.$

Nous avons mis un indice (A) sur $K^{(A)}$ et $\sum^{(A)}$ pour indiquer que ces quantités se rapportent à la contribution de l'anharmonicité aux bandes satellites.

Il nous reste maintenant à calculer la somme $\sum^{(A)}$. Considérons d'abord les constantes de force anharmoniques cubiques $\{ \Phi_{\mu\nu\alpha}(0,0,l) \}$. Nous montrerons dans l'appendice A que ces coefficients se transforment comme les composantes d'un tenseur du troisième rang, dans une opération de symétrie qui amène le cristal sur lui-même, en laissant fixe le site de l'impureté. Ces coefficients satisfont aussi à un certain nombre d'autres relations de symétrie et d'invariance qui en réduisent considérablement le nombre d'éléments indépendants. Dans le cas actuel, le centre U est situé à un site de symétrie O_h . En outre, nous avons supposé que le potentiel anharmonique est central. Par conséquent, si les composantes du tenseur de troisième rang $\{ \Phi_{\alpha\beta\gamma}(0,0,l) \}$ sont rangées conventionnellement d'après le tableau suivant

$$\begin{array}{ccccccccc} & xxx & xxy & xxz & yxx & yxy & yxz & zxx & zxy & zxz \\ \Phi_{\alpha\beta\gamma}(0,0,l) = & xyx & xyy & xyz & yyx & yyy & yyz & zyx & zyy & zyz \\ & xzx & xzy & xzz & yzx & yzy & yzz & zzx & zzy & zzz \end{array}$$

on montre, dans l'appendice A, que les tenseurs de force anharmonique cubique possèdent deux éléments indépendants et ont les formes suivantes :

$$\begin{aligned}
& \begin{array}{cccccccccc}
& \alpha & 0 & 0 & 0 & \beta & 0 & 0 & 0 & \beta \\
\Phi_{\alpha\beta\gamma}(0,0,1) & = & 0 & \beta & 0 & \beta & 0 & 0 & 0 & 0 \\
& 0 & 0 & \beta & 0 & 0 & 0 & \beta & 0 & 0 \\
& 0 & \beta & 0 & \beta & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
\Phi_{\alpha\beta\gamma}(0,0,2) & = & \beta & 0 & 0 & 0 & \alpha & 0 & 0 & \beta \\
& 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \beta & 0 & \beta & 0 \\
& 0 & 0 & \beta & 0 & 0 & 0 & \beta & 0 & 0 \\
\Phi_{\alpha\beta\gamma}(0,0,3) & = & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \beta & 0 & \beta \\
& \beta & 0 & 0 & 0 & \beta & 0 & 0 & 0 & \alpha
\end{array} , \\
& \hspace{15em} (4.1.41a)
\end{aligned}$$

$$\{ \Phi_{\alpha\beta\gamma}(0,0,0) \} = 0 , \hspace{10em} (4.1.41b)$$

$$\Phi_{\alpha\beta\gamma}(0,0,\bar{\ell}) = -\Phi_{\alpha\beta\gamma}(0,0,\ell), \quad \ell = 1, 2, 3 \hspace{5em} (4.1.41c)$$

Les deux dernières relations expriment simplement le changement de signe des composantes des tenseurs $\{ \Phi_{\alpha\beta\gamma}(0,0,\ell) \}$, dans une inversion par rapport à l'origine des axes de coordonnées.

Nous allons maintenant calculer les fonctions $U_{\alpha\beta}(\ell n, \ell' n'; \Omega^2 - i0)$. Pour un modèle de défaut de masse simple pour l'impureté, les éléments de la matrice $\delta \underline{\ell}$ ont l'expression (4.1.21). Nous pouvons donc écrire (2.2.16) sous la forme explicite

$$U_{\alpha\beta}(\ell n, \ell' n'; \Omega^2) = g_{\alpha\beta}(\ell n, \ell' n'; \Omega^2) + \epsilon M_- \Omega^2 \sum_{\gamma} g_{\alpha\gamma}(\ell n, 0-; \Omega^2) U_{\gamma\beta}(0-, \ell' n'; \Omega^2). \hspace{5em} (4.1.42)$$

Pour simplifier les notations, nous allons remplacer les indices quadruples $(\alpha\beta ; ll')$ des fonctions de Green $g_{\alpha\beta} (ll' ; \omega^2)$ et $U_{\alpha\beta} (ll' ; \omega^2)$ par un indice simple n , d'après la convention suivante :

$$\begin{aligned} (\alpha\beta ; ll') &\leftrightarrow n \\ (xx ; 00) &\leftrightarrow 0 \\ (xx ; 11) &\leftrightarrow 1 \\ (yy ; 11) &\leftrightarrow 2 \\ (xx ; \bar{1}1) &\leftrightarrow 3 \\ (yy ; \bar{1}1) &\leftrightarrow 4 \\ (xy ; \bar{1}2) &\leftrightarrow 5 \\ (xx ; 01) &\leftrightarrow 6 \\ (yy ; 01) &\leftrightarrow 7 \end{aligned}$$

(4.1.43)

En utilisant les propriétés de transformation des fréquences propres $\{ \omega_j(\underline{k}) \}$, celles des vecteurs propres $\{ \underline{W}(\underline{n}) | \underline{k}j \}$ et celles des vecteurs de position de site $\{ \underline{x}(\underline{n}) \}$, on peut montrer que, dans une opération du groupe d'espace du cristal hôte parfait, les fonctions de Green $\{ g_{\alpha\beta} (l\underline{n}, l'\underline{n}' ; \omega^2) \}$ suivent les mêmes lois de transformation que les constantes de force harmonique $\{ \Phi_{\alpha\beta}^{(0)} (l\underline{n}, l'\underline{n}') \}$ du cristal hôte parfait [12]. Nous avons ainsi obtenu les formes suivantes pour les matrices des fonctions de Green $\{ ||g_{\alpha\beta} (l\underline{n}, l'\underline{n}'; \omega^2)|| \}$ d'un cristal parfait d'halogénure alcalin :

$$g_{\alpha\beta} (0,0) = \begin{pmatrix} g_0 & 0 & 0 \\ 0 & g_0 & 0 \\ 0 & 0 & g_0 \end{pmatrix}, \quad g_{\alpha\beta} (1,1) = \begin{pmatrix} g_1 & 0 & 0 \\ 0 & g_1 & 0 \\ 0 & 0 & g_1 \end{pmatrix},$$

$$g_{\alpha\beta} (\bar{1},1) = \begin{pmatrix} g_3 & 0 & 0 \\ 0 & g_4 & 0 \\ 0 & 0 & g_4 \end{pmatrix}, \quad g_{\alpha\beta} (\bar{1},2) = \begin{pmatrix} g_8 & g_5 & 0 \\ g_5 & g_8 & 0 \\ 0 & 0 & g_9 \end{pmatrix},$$

$$g_{\alpha\beta} (0,1) = \begin{pmatrix} g_6 & 0 & 0 \\ 0 & g_7 & 0 \\ 0 & 0 & g_7 \end{pmatrix}.$$

(4.1.44a)

De la même façon, nous avons obtenu pour les matrices des fonctions de Green $\{ || U_{\alpha\beta} (l\kappa, l'\kappa'; \Omega^2) || \}$ pour le cristal perturbé, les formes suivantes :

$$U_{\alpha\beta}(0,0) = \begin{pmatrix} U_0 & 0 & 0 \\ 0 & U_0 & 0 \\ 0 & 0 & U_0 \end{pmatrix}, \quad U_{\alpha\beta}(1,1) = \begin{pmatrix} U_1 & 0 & 0 \\ 0 & U_2 & 0 \\ 0 & 0 & U_2 \end{pmatrix},$$

$$U_{\alpha\beta}(\bar{1},1) = \begin{pmatrix} U_3 & 0 & 0 \\ 0 & U_4 & 0 \\ 0 & 0 & U_4 \end{pmatrix}, \quad U_{\alpha\beta}(\bar{1},2) = \begin{pmatrix} U_8 & U_5 & 0 \\ U_5 & U_8 & 0 \\ 0 & 0 & U_9 \end{pmatrix}$$

$$U_{\alpha\beta}(0,1) = \begin{pmatrix} U_6 & 0 & 0 \\ 0 & U_7 & 0 \\ 0 & 0 & U_7 \end{pmatrix}$$

(4.1.44b)

En tenant compte des propriétés de symétrie des fonctions de Green représentées par (4.1.44a) et (4.1.44b), nous pouvons exprimer explicitement les fonctions de Green pour le cristal perturbé en fonction de celles pour le cristal hôte parfait. Nous avons obtenu les résultats suivants :

$$U_{\alpha\beta}(0,1;\Omega^2) = \frac{1}{1-\epsilon M_- \Omega^2 g_0(\Omega^2)} g_{\alpha\beta}(0,1;\Omega^2) ,$$

$$U_{xx}(1,1;\Omega^2) = g_{xx}(1,1;\Omega^2) + \frac{\epsilon M_- \Omega^2}{1-\epsilon M_- \Omega^2 g_0(\Omega^2)} [g_{xx}(0,1;\Omega^2)]^2$$

$$U_{yy}(1,1;\Omega^2) = U_{zz}(1,1;\Omega^2) = g_{yy}(1,1;\Omega^2) + \frac{\epsilon M_- \Omega^2}{1-\epsilon M_- \Omega^2 g_0(\Omega^2)} [g_{yy}(0,1;\Omega^2)]^2 ,$$

$$\begin{aligned} U_{xx}(1,2;\Omega^2) &= U_{yy}(1,2;\Omega^2) = \\ &= g_{xx}(1,2;\Omega^2) + \frac{\epsilon M_- \Omega^2}{1-\epsilon M_- \Omega^2 g_0(\Omega^2)} g_{xx}(0,1;\Omega^2) g_{yy}(0,1;\Omega^2) , \end{aligned}$$

$$U_{zz}(1,2;\Omega^2) = g_{zz}(1,2;\Omega^2) + \frac{\epsilon M_- \Omega^2}{1-\epsilon M_- \Omega^2 g_0(\Omega^2)} [g_{yy}(0,1;\Omega^2)]^2 ,$$

$$U_{xy}(1,2;\Omega^2) = g_{xy}(1,2;\Omega^2) ,$$

$$U_{xx}(\bar{1},1;\Omega^2) = g_{xx}(\bar{1},1;\Omega^2) + \frac{\epsilon M_- \Omega^2}{1-\epsilon M_- \Omega^2 g_0(\Omega^2)} [g_{xx}(0,1;\Omega^2)]^2 ,$$

$$U_{yy}(\bar{1},1;\Omega^2) = g_{yy}(\bar{1},1;\Omega^2) + \frac{\epsilon M_- \Omega^2}{1-\epsilon M_- \Omega^2 g_0(\Omega^2)} [g_{yy}(0,1;\Omega^2)]^2 .$$

(4.1.45)

Soit x la fréquence sans dimension définie par

$$x = \frac{\Omega}{\omega_L} \quad , \quad (4.1.46)$$

où ω_L est la fréquence de vibration maximum du cristal hôte parfait. Nous définissons, d'autre part, les fonctions $f_n(x)$, $h_n(x)$, $v_n(x)$, $u_n(x)$ et $k_n(x)$ par les relations suivantes :

$$g_{\alpha\beta}(\ell n, \ell' n'; \Omega^2 - i0) = \frac{1}{\omega_L^2 (M_n M_{n'})^{1/2}} \left[h_{\alpha\beta}(\ell n, \ell' n'; x) + i\pi f_{\alpha\beta}(\ell n, \ell' n'; x) \right] , \quad (4.1.47a)$$

$$U_{\alpha\beta}(\ell n, \ell' n'; \Omega^2 - i0) = \frac{1}{\omega_L^2 (M_n M_{n'})^{1/2}} \left[v_{\alpha\beta}(\ell n, \ell' n'; x) + i\pi u_{\alpha\beta}(\ell n, \ell' n'; x) \right] , \quad (4.1.47b)$$

$$k_n(x) = \frac{2a_0(x)h_n(x)f_n(x) + b_0(x)[(g_n(x))^2 - \pi^2(f_n(x))^2]}{[a_0(x)]^2 + \pi^2[b_0(x)]^2} , \quad (4.1.48a)$$

avec

$$a_0(x) = 1 - \epsilon x^2 g_0(x) \quad , \quad (4.1.48b)$$

$$b_0(x) = \epsilon x^2 f_0(x) \quad (4.1.48c)$$

Nous pouvons maintenant calculer les fonctions $\{ \text{Im } U_{\alpha\beta}(\ell n, \ell' n'; \Omega^2 - i0) \}$ en nous servant des relations (4.1.45). Nous obtenons les résultats suivants (en faisant usage des notations définies par (4.1.43) et (4.1.47)) :

$$\begin{aligned}
u_1(x) &= f_1(x) + \mu x^2 k_6(x) , \\
u_2(x) &= f_2(x) + \mu x^2 k_7(x) . \\
u_3(x) &= f_3(x) + \mu x^2 k_6(x) . \\
u_4(x) &= f_4(x) + \mu x^2 k_7(x) . \\
u_5(x) &= f_5(x) .
\end{aligned}
\tag{4.1.49a}$$

avec

$$\mu = \frac{\epsilon}{M_+ \omega_L^2} , \tag{4.1.49b}$$

Tenant compte des formes (4.1.41a, b, c) des coefficients $\{ \Phi_{\alpha\beta\gamma}(0,0,l) \}$ et celles des fonctions de Green $\{ U_{\alpha\beta}(l,l';\Omega^2) \}$ représentées par (4.1.44b), nous pouvons calculer explicitement la somme $\sum^{(A)}$ dont l'expression est donnée par (4.1.40b). Nous obtenons

$$\sum^{(A)} = \frac{3\pi}{M_+ \omega_L^2} \left\{ \alpha^2 P(x) + 4\alpha\beta R(x) + 2\beta^2 [P(x) + 2Q(x) + 3R(x)] \right\} , \tag{4.1.50a}$$

avec

$$\begin{aligned}
P(x) &= 2[u_1(x) - u_3(x)] , \\
Q(x) &= 2[u_2(x) - u_4(x)] , \\
R(x) &= -4 u_5(x) .
\end{aligned}
\tag{4.1.50b}$$

A l'aide des relations (4.1.49a), P, Q, R peuvent être exprimées en fonction des fonctions de Green $\{ g_{\alpha\beta}(l,l';x) \}$

du cristal non perturbé,

$$\begin{aligned} P(x) &= 2[f_1(x) - f_3(x)] \quad , \\ Q(x) &= 2[f_2(x) - f_4(x)] \quad , \\ R(x) &= -4 f_5(x) \quad . \end{aligned}$$

(4.1.50c)

On peut remarquer que, dans la présente approximation, les fonctions de Green pour le cristal perturbé sont individuellement distinctes des fonctions de Green correspondantes pour le cristal non perturbé. En comparant les expressions (4.1.50b) et (4.1.50c), on s'aperçoit cependant que les fonctions $\{U\}$ sont simplement remplacées par les fonctions $\{g\}$ correspondantes. Ce résultat global est une simple conséquence de la symétrie particulière de la structure du sel marin.

En utilisant (4.1.50c), nous pouvons récrire (4.1.50a)

$$\chi^-(A) = \frac{6\pi}{M_+ \omega_I^2} [\alpha^2 A(x) + \alpha\beta C(x) + \beta^2 B(x)] \quad .$$

(4.1.50d)

avec

$$\begin{aligned} A(x) &= f_1(x) - f_3(x) \quad , \\ B(x) &= -8f_5(x) \quad . \\ C(x) &= 2[3f_1(x) - f_3(x) - 2f_4(x) - 6f_5(x)] \end{aligned}$$

(4.1.50e)

et $\omega = \omega_0 + \Omega$, $x = \frac{\Omega}{\omega_L}$, $x_0 = \frac{\omega_0}{\omega_L}$.

En tenant compte de (4.1.50d), nous obtenons facilement pour (4.1.40a), l'expression suivante :

$$K^{(A)}(\Omega) = \frac{4\pi^2 \hbar \tilde{\epsilon}^2 \epsilon^2 S^3 n_d}{c V M_+ \omega_L^2 \eta(\omega)} \operatorname{sgn} \Omega \frac{\omega \omega_o^3}{(\omega_o^2 - \omega_t^2(\tilde{\Omega}))^2 (\omega^2 - \omega_o^2)^2} [n(\omega_o) + n(\Omega) + 1] \times \\ \times [\alpha^2 A(x) + \alpha\beta C(x) + \beta^2 B(x)] \quad . \quad (4.1.51)$$

La quantité $K^{(1)}(\Omega)$ dont l'expression est donnée par (4.1.51) représente la contribution du mécanisme de l'anharmonicité cubique aux bandes satellites des spectres d'absorption infra-rouge de réseau des cristaux d'halogénures alcalins contenant des centres U (H^- ou D^-).

L'expression (4.1.51) a été obtenue en considérant que le centre U est un défaut de masse simple. On peut vérifier aisément que ce résultat demeure valable pour le modèle de défaut de masse effectif pour le centre U, à condition d'y remplacer le défaut de masse vrai ϵ par le défaut de masse effectif ϵ' et d'utiliser la valeur appropriée pour la fréquence ω_o des modes localisés.

4.1.2. Mécanisme du moment électrique dipolaire du second ordre. Nous allons maintenant calculer, dans cette sous-section, la contribution du mécanisme du moment électrique dipolaire du second ordre aux bandes satellites des spectres d'absorption infra-rouge de réseau induits par les centres U dans les cristaux d'halogénures alcalins.

Notre point de départ est toujours l'expression (4.0.1) pour la partie réelle du tenseur de conductivité du cristal. Les calculs seront cependant plus simples que dans le cas du mécanisme de l'anharmonicité traité dans la sous-section précédente. En effet, dans le cas présent, les phonons à vecteur d'onde nul ne jouent plus aucun rôle privilégié. Le photon incident à longueur d'onde infinie peut être couplé avec une paire quelconque

de phonons dont la somme des vecteurs d'onde est nulle.

La contribution du moment électrique dipolaire du second ordre à la conductivité $\sigma_{\mu\nu}(\omega)$ s'obtient en remplaçant le moment électrique $\tilde{M}_{\infty}$ dans l'expression

$$\sigma_{\mu\nu}(\omega) = \frac{\omega}{2} \frac{n_d}{\hbar V n(\omega)} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \langle M_{\nu}(t) M_{\mu}(0) \rangle \quad (4.1.52)$$

par les termes du second ordre de son développement (4.0.3), c'est-à-dire

$$M_{\mu}(t) = M_{\mu}^{(2)}(t) = \frac{1}{2} \sum_{\substack{\ell, n, \alpha \\ \ell', n', \beta}} M_{\mu, \alpha\beta}(\ell n, \ell' n') u_{\alpha}(\ell n; t) u_{\beta}(\ell' n'; t). \quad (4.1.53)$$

(Nous avons déjà introduit dans (4.1.52) le nombre d'impuretés n_d).

Les propriétés de symétrie des coefficients $\{ M_{\mu, \alpha\beta}(\ell n, \ell' n') \}$ sont étudiées dans l'appendice A. Il suffit, dans le cas actuel, de calculer $\sigma_{\mu\nu}(\omega)$ dans l'approximation harmonique pour l'énergie potentielle du cristal. L'hamiltonien H du cristal perturbé aura donc, dans cette sous-section, l'expression (2.0.4b).

Si les déplacements ioniques sont exprimés en fonction des opérateurs de champ de phonons d'après (2.2.5a), l'expression (4.1.53) de $M_{\mu}(t)$ devient

$$M_{\mu}(t) = \frac{1}{2} \sum_{ss'} M_{\mu}(ss') A_s(t) A_{s'}(t), \quad (4.1.54a)$$

avec $A_s = b_s + b_s^+$ et

$$M_{\mu}(ss') = \frac{\hbar}{2(\omega_s \omega_{s'})^{1/2}} \sum_{\substack{\ell \quad n \quad \alpha \\ \ell' n' \quad \beta}} M_{\mu, \alpha \beta}(\ell n, \ell' n') \frac{B_{\alpha}^{(s)}(\ell n) B_{\beta}^{(s')}(\ell' n')}{(M_{\ell n} M_{\ell' n'})^{1/2}} .$$

(4.1.54b)

Par conséquent, nous avons

$$M_{\nu}(t) M_{\mu}(0) \gg \frac{1}{4} \sum_{\substack{ss' \\ s_1 s'_1}} M_{\mu}(ss') M_{\nu}(s_1 s'_1) < A_s(t) A_{s'}(t) A_{s_1}(0) A_{s'_1}(0) >$$

(4.1.55)

D'après une généralisation du théorème de Wick par BLOCH et DE DOMINICIS [63], on peut écrire la moyenne thermique qui figure dans (4.1.55) de la manière suivante :

$$\begin{aligned} < A_s(t) A_{s'}(t) A_{s_1}(0) A_{s'_1}(0) > = < A_s(t) A_{s'}(t) > < A_{s_1}(0) A_{s'_1}(0) > + \\ & + < A_s(t) A_{s_1}(0) > < A_{s'}(t) A_{s'_1}(0) > + < A_s(t) A_{s'_1}(0) > < A_{s'}(t) A_{s_1}(0) > \end{aligned}$$

(4.1.56)

Le premier terme du second membre de (4.1.56) est le produit de deux fonctions de corrélation isochrones, à deux temps différents. Il ne contribue pas à l'absorption aux fréquences finies. La partie de la fonction de corrélation qui y contribue est donnée par

$$\begin{aligned} < A_s(t) A_{s'}(t) A_{s_1}(0) A_{s'_1}(0) > = < A_s(t) A_{s_1}(0) > < A_{s'}(t) A_{s'_1}(0) > + \\ & + < A_s(t) A_{s'_1}(0) > < A_{s'}(t) A_{s_1}(0) > . \end{aligned}$$

(4.1.57)

En exprimant les opérateurs de champ de phonons A_s en fonction des opérateurs usuels de création et de destruction de phonon et en tenant compte des résultats (2.2.11), on obtient

$$\begin{aligned} \langle A_s(t) A_{s'_1}(0) \rangle &= \langle A_{s'_1}(t) A_{s'_1}(0) \rangle = \delta_{ss'_1} \{ n_s n_{s'_1} e^{i(\omega_s + \omega_{s'_1})t} \\ &+ n_s (n_{s'_1} + 1) e^{i(\omega_s - \omega_{s'_1})t} + n_{s'_1} (n_s + 1) e^{i(\omega_{s'_1} - \omega_s)t} + (n_s + 1) (n_{s'_1} + 1) e^{-i(\omega_s + \omega_{s'_1})t} \} \end{aligned} \quad (4.1.58)$$

Le second terme du second membre de (4.1.57) a une expression similaire ,

$$\begin{aligned} \langle A_s(t) A_{s'_1}(0) \rangle &= \langle A_{s'_1}(t) A_{s'_1}(0) \rangle = \delta_{ss'_1} \{ n_s n_{s'_1} e^{i(\omega_s + \omega_{s'_1})t} \\ &+ n_s (n_{s'_1} + 1) e^{i(\omega_s - \omega_{s'_1})t} + n_{s'_1} (n_s + 1) e^{i(\omega_{s'_1} - \omega_s)t} \} \end{aligned} \quad (4.1.59)$$

D'après la définition (4.1.54b) de $M_\mu(ss')$, nous avons $M_\mu(s's) = M_\mu(ss')$. En tenant compte de (4.1.57), (4.1.58) et (4.1.59), nous obtenons finalement pour la fonction de corrélation à deux temps (4.1.55) du moment dipolaire, l'expression suivante :

$$\begin{aligned} \langle M_V(t) M_\mu(0) \rangle &= \frac{1}{2} \sum_{ss'} M_\mu(ss') M_V(ss') \times \\ &\times \{ n_s n_{s'_1} e^{i(\omega_s + \omega_{s'_1})t} + n_s (n_{s'_1} + 1) e^{i(\omega_s - \omega_{s'_1})t} + n_{s'_1} (n_s + 1) e^{i(\omega_{s'_1} - \omega_s)t} \} \end{aligned} \quad (4.1.60)$$

Sa transformée de Fourier est donnée par

$$\begin{aligned}
 \chi_{\mu\nu}(\omega) &= \int_{-\infty}^{\infty} dt \, e^{-i\omega t} \langle M_{\nu}(t) M_{\mu}(0) \rangle = \pi \sum_{ss'} M_{\mu}(ss') M_{\nu}(ss') \times \\
 &\times \left\{ n_S n_{S'}, \delta(\omega_S + \omega_{S'}, -\omega) + n_S (n_{S'} + 1) \delta(\omega_S - \omega_{S'}, -\omega) + n_{S'} (n_S + 1) \delta(\omega_{S'} - \omega_S, -\omega) \right\} = \\
 &= \frac{\pi \hbar^2}{4} \sum_{ss'} \frac{1}{\omega_S \omega_{S'}} \sum \sum M_{\mu, \alpha\beta}(\ell \kappa, \ell' \kappa') M_{\nu, \alpha_1 \beta_1}(\ell_1 \kappa_1, \ell'_1 \kappa'_1) \times \\
 &\quad \frac{\ell \kappa \alpha \ell_1 \kappa_1 \alpha_1}{\ell' \kappa' \beta \ell'_1 \kappa'_1 \beta_1} \\
 &\times \frac{B_{\alpha}^{(S)}(\ell \kappa) B_{\beta}^{(S')}(\ell' \kappa') B_{\alpha_1}^{(S)}(\ell_1 \kappa_1) B_{\beta_1}^{(S')}(\ell'_1 \kappa'_1)}{(M_{\ell \kappa} M_{\ell' \kappa'} M_{\ell_1 \kappa_1} M_{\ell'_1 \kappa'_1})^{1/2}} \left\{ n_S n_{S'}, \delta(\omega_S + \omega_{S'}, -\omega) + \right. \\
 &\quad \left. + n_S (n_{S'} + 1) \delta(\omega_S - \omega_{S'}, -\omega) + n_{S'} (n_S + 1) \delta(\omega_{S'} - \omega_S, -\omega) \right\} .
 \end{aligned}
 \tag{4.1.61}$$

Dans ce calcul, nous nous intéressons seulement à la zone de fréquence autour de celle des modes localisés ω_0 que nous avons supposée, par ailleurs, supérieure à $2\omega_L$. Dans ce cas, on peut voir, sur l'expression (4.1.61), que seuls les termes pour lesquels soit ω_S soit $\omega_{S'}$ est égal à ω_0 , donnent une contribution non nulle à la somme sur les indices de mode s et s' . Deux cas sont donc à envisager, suivant que $\omega_S = \omega_0$ ou $\omega_{S'} = \omega_0$.

Si $\omega_{S'} = \omega_0$, l'expression (4.1.61) devient

$$\begin{aligned}
\chi_{\mu\nu} \Big]_{\omega_{S'}=\omega_0} &= \frac{\pi \hbar^2}{4\omega_0} \sum_{S\sigma} \frac{1}{\omega_S} \sum_{\substack{\ell \mu \alpha \\ \ell' \mu' \beta}} \sum_{\substack{\ell \mu \alpha \\ \ell' \mu' \beta}} M_{\mu, \alpha \beta}(\ell \mu, \ell' \mu') M_{\nu, \alpha_1 \beta_1}(\ell_1 \mu_1, \ell'_1 \mu'_1) \times \\
&\times \frac{B_{\alpha}^{(S)}(\ell \mu) B_{\alpha_1}^{(S)}(\ell_1 \mu_1) B_{\beta}^{(\sigma)}(\ell' \mu') B_{\beta_1}^{(\sigma)}(\ell'_1 \mu'_1)}{(M_{\ell \mu} M_{\ell' \mu'} M_{\ell_1 \mu_1} M_{\ell'_1 \mu'_1})^{1/2}} \left\{ n_0 n_S \delta(\omega_S + \omega_0 - \omega) + \right. \\
&\quad \left. + n_S (n_0 + 1) \delta(\omega_S - \omega_0 - \omega) + n_0 (n_S + 1) \delta(\omega_0 - \omega_S - \omega) \right\} , \\
\end{aligned}
\tag{4.1.62a}$$

où l'indice σ couvre les trois modes localisés seulement.

Si $\omega_S = \omega_0$, nous avons

$$\begin{aligned}
\chi_{\mu\nu} \Big]_{\omega_S=\omega_0} &= \frac{\pi \hbar^2}{4\omega_0} \sum_{S'\sigma} \frac{1}{\omega_{S'}} \sum_{\substack{\ell \mu \alpha \\ \ell' \mu' \beta}} \sum_{\substack{\ell \mu \alpha \\ \ell' \mu' \beta}} M_{\mu, \alpha \beta}(\ell \mu, \ell' \mu') M_{\nu, \alpha_1 \beta_1}(\ell_1 \mu_1, \ell'_1 \mu'_1) \times \\
&\times \frac{B_{\beta}^{(S')}(\ell' \mu') B_{\beta_1}^{(S')}(\ell'_1 \mu'_1) B_{\alpha}^{(\sigma)}(\ell \mu) B_{\alpha_1}^{(\sigma)}(\ell_1 \mu_1)}{(M_{\ell \mu} M_{\ell' \mu'} M_{\ell_1 \mu_1} M_{\ell'_1 \mu'_1})^{1/2}} \left\{ n_0 n_{S'} \delta(\omega_0 + \omega_{S'} - \omega) + \right. \\
&\quad \left. + n_0 (n_{S'} + 1) \delta(\omega_0 - \omega_{S'} - \omega) + n_{S'} (n_0 + 1) \delta(\omega_{S'} - \omega_0 - \omega) \right\} . \\
\end{aligned}
\tag{4.1.62b}$$

Comme $\omega > 0$, la seconde fonction δ à l'intérieur des accolades de (4.1.62a) et la dernière dans (4.1.62b) sont identiquement nulles.

Si nous changeons les noms des indices muets (de sommation) de l'expression (4.1.62b) de la manière suivante :

$$s' \longrightarrow s \quad ,$$

$$(\ell, n, \alpha) \longleftrightarrow (\ell', n', \beta) \quad ,$$

$$(\ell_1, n_1, \alpha_1) \longleftrightarrow (\ell'_1, n'_1, \beta_1) \quad ,$$

cette expression s'écrit

$$\begin{aligned} \chi_{\mu\nu} \Big]_{\omega_{s'} = \omega_o} &= \frac{\pi \hbar^2}{4\omega_o} \sum_{s\sigma} \frac{1}{\omega_s} \sum_{\substack{\ell n \alpha \\ \ell' n' \beta}} \sum_{\substack{\ell n \alpha \\ \ell'_1 n'_1 \beta_1}} M_{\mu, \beta\alpha}(\ell n, \ell n) M_{\nu, \beta_1 \alpha_1}(\ell'_1 n'_1, \ell_1 n_1) \times \\ &\times \frac{B_{\alpha}^{(s)}(\ell n) B_{\alpha_1}^{(s)}(\ell_1 n_1) B_{\beta}^{(\sigma)}(\ell' n') B_{\beta_1}^{(\sigma)}(\ell'_1 n'_1)}{(M_{\ell n} M_{\ell' n'} M_{\ell_1 n_1} M_{\ell'_1 n'_1})^{1/2}} \\ &\times \{ n_o n_s \delta(\omega_o + \omega_s - \omega) + n_o (n_s + 1) \delta(\omega_o - \omega_s - \omega) \} \quad . \end{aligned}$$

(4.1.62c)

Or, on montre dans l'appendice A que

$$M_{\mu, \beta\alpha}(\ell' n', \ell n) = M_{\mu, \alpha\beta}(\ell n, \ell' n') \quad .$$

(4.1.63)

Par conséquent, on peut voir, en comparant (4.1.62c) et (4.1.62a), que

$$\chi_{\mu\nu} \Big]_{\omega_{s'} = \omega_o} = \chi_{\mu\nu} \Big]_{\omega_s = \omega_o} \quad .$$

L'expression (4.1.61) de $\chi_{\mu\nu}(\omega)$ s'écrit finalement

$$\chi_{\mu\nu}(\omega) = \frac{\pi \hbar^2 n_0}{2\omega_0} \sum_{S\sigma} \frac{1}{\omega_S} \sum_{\substack{\ell n \alpha \\ \ell' n' \beta}} \sum_{\substack{\ell_1 n_1 \alpha_1 \\ \ell'_1 n'_1 \beta_1}} M_{\mu, \alpha\beta}(\ell n, \ell' n') M_{\nu, \alpha_1 \beta_1}(\ell_1 n_1, \ell'_1 n'_1) \times$$

$$\times \frac{B_{\alpha}^{(S)}(\ell n) B_{\alpha_1}^{(S)}(\ell_1 n_1) B_{\beta}^{(\sigma)}(\ell' n') B_{\beta_1}^{(\sigma)}(\ell'_1 n'_1)}{(M_{\ell n} M_{\ell' n'} M_{\ell_1 n_1} M_{\ell'_1 n'_1})^{1/2}} \left\{ n_S \delta(\omega_S + \omega_0 - \omega) + (n_S + 1) \delta(\omega_0 - \omega_S - \omega) \right\}.$$

(4.1.64)

Désignons la différence $\omega - \omega_0$ par Ω . L'expression entre accolades dans (4.1.64) peut aussi s'écrire

$$n(\omega_S) \delta(\Omega - \omega_S) + [n(\omega_S) + 1] \delta(\Omega + \omega_S) = n(\Omega) \delta(\Omega - \omega_S) + [n(-\Omega) + 1] \delta(\Omega + \omega_S)$$

$$= n(\Omega) [\delta(\Omega - \omega_S) - \delta(\Omega + \omega_S)]$$

$$= 2\omega_S \operatorname{sgn} \Omega n(\Omega) \delta(\Omega^2 - \omega_S^2).$$

(4.1.65)

Si on tient compte des résultats (4.1.64) et (4.1.65), l'expression (4.1.52b) devient

$$\sigma_{\mu\nu}(\omega) = \operatorname{sgn} \Omega \frac{\pi \hbar n_d}{2V} \frac{\omega}{\omega_0} \frac{n(\omega_0) n(\Omega)}{n(\omega)} \sum_{S\sigma} \sum_{\substack{\ell n \alpha \\ \ell' n' \beta}} \sum_{\substack{\ell_1 n_1 \alpha_1 \\ \ell'_1 n'_1 \beta_1}} M_{\mu, \alpha\beta}(\ell n, \ell' n') \times$$

$$\times M_{\nu, \alpha_1 \beta_1}(\ell_1 n_1, \ell'_1 n'_1) \frac{B_{\alpha}^{(S)}(\ell n) B_{\alpha_1}^{(S)}(\ell_1 n_1) B_{\beta}^{(\sigma)}(\ell' n') B_{\beta_1}^{(\sigma)}(\ell'_1 n'_1)}{(M_{\ell n} M_{\ell' n'} M_{\ell_1 n_1} M_{\ell'_1 n'_1})^{1/2}} \delta(\Omega^2 - \omega_S^2).$$

(4.1.66)

En utilisant les relations (2.2.8) et (4.1.16), nous pouvons

récrire (4.1.66)

$$\sigma_{\mu\nu}(\omega) = \text{sgn } \Omega \frac{\hbar n_d}{2V} \frac{\omega}{\omega_0} \frac{n(\omega_0) n(\Omega)}{n(\omega)} \sum_{\substack{\ell n \alpha \\ \ell' n' \beta}} \sum_{\substack{\ell_1 n_1 \alpha_1 \\ \ell'_1 n'_1 \beta_1}} M_{\mu, \alpha \beta}(\ell n) M_{\nu, \alpha_1 \beta_1}(\ell'_1 n'_1) \times \\ \times \sum_{\sigma} C_{\beta}^{(\sigma)}(\ell' n') C_{\beta_1}^{(\sigma)}(\ell'_1 n'_1) \text{Im } U_{\alpha \alpha_1}(\ell n, \ell_1 n_1; \Omega^2 - i0) .$$

(4.1.67)

D'après la relation (4.1.52), la quantité $\sigma_{\mu\nu}(\omega)$ se transforme comme la composante $\mu\nu$ d'un tenseur du deuxième rang, dans une opération S qui amène le cristal sur lui-même en laissant fixe le site de l'impureté. Dans le cas présent d'un réseau de NaCl, les opérations $\{S\}$ appartiennent au groupe O_h . Par conséquent, le tenseur $\sigma_{\mu\nu}$ est diagonal et isotrope, c'est à dire

$$\sigma_{\mu\nu}(\omega) = \delta_{\mu\nu} \sigma(\omega) ,$$

(4.1.68a)

D'autre part, la relation (4.1.39) demeure valable dans le cas présent à condition d'omettre l'indice t dans $\sigma^{(t)}(\omega)$. Nous obtenons finalement pour le coefficient d'absorption $K(\omega)$ l'expression suivante :

$$K(\omega) = \frac{2\pi\hbar n_d \text{sgn } \Omega}{cV\eta(\omega)} \frac{\omega}{\omega_0} [n(\omega_0) + n(\Omega) + 1] \times \\ \times \sum_{\substack{\ell n \alpha \\ \ell' n' \beta}} \sum_{\substack{\ell_1 n_1 \alpha_1 \\ \ell'_1 n'_1 \beta_1}} M_{\mu, \alpha \beta}(\ell n, \ell' n') M_{\mu, \alpha_1 \beta_1}(\ell_1 n_1, \ell'_1 n'_1) \sum_{\sigma} C_{\beta}^{(\sigma)}(\ell' n') C_{\beta_1}^{(\sigma)}(\ell'_1 n'_1) \times \\ \times \text{Im } U_{\alpha \alpha_1}(\ell n, \ell_1 n_1; \Omega^2 - i0) ,$$

(4.1.68b)

où μ désigne l'une quelconque des coordonnées x, y et z .

Dans cette expression, qui est générale, les indices doubles (ℓn) , ... doivent, en principe, couvrir tous les sites du réseau cristallin. Comme nous l'avons fait lors du calcul de la contribution de l'anharmonicité, dans la sous-section précédente, nous faisons, dans ce qui suit, l'approximation que le sous espace $\delta\ell$ se compose seulement des sites de l'impureté et de ses proches voisins. Nous supposons aussi que les amplitudes de vibration $\{ \tilde{c}^{(\sigma)}(\ell n) \}$ ne sont non nulles qu'au site même de l'impureté. Ces approximations permettent de simplifier l'expression (4.1.68b) de $K(\omega)$ qui devient

$$K(\omega) = \frac{2\pi\hbar n_d \text{sgn } \Omega}{cV\eta(\omega)} \frac{\omega}{\omega_0} [n(\omega_0) + n(\Omega) + 1] \times$$

$$\times \sum_{\substack{\ell n \alpha \\ \ell_1 n_1 \alpha_1}} \sum_{\beta \beta_1} M_{\mu, \alpha \beta}(\ell n, 0-) M_{\mu, \alpha_1 \beta_1}(\ell_1 n_1, 0-) \sum_{\sigma} c_{\beta}^{(\sigma)}(0-) c_{\beta_1}^{(\sigma)}(0-) \times$$

$$\times \text{Im } U_{\alpha \alpha_1}(\ell n, \ell_1 n_1; \Omega^2 - i0) ,$$

$$(4.1.69)$$

où (ℓn) et $(\ell_1 n_1)$ ne couvrent plus que les sites de l'impureté et de ses proches voisins.

La sommation sur σ peut être effectuée en utilisant les résultats exprimés par (4.1.30a, b, c). On montre, d'autre part, dans l'appendice A que le coefficient $M_{\mu, \alpha \beta}(\ell n, \ell_1 n_1)$ est symétrique par rapport aux indices triples $(\ell n \alpha)$ et $(\ell_1 n_1 \beta)$. Nous pouvons donc, finalement, récrire (4.1.69) sous la forme (en utilisant la même convention d'indice simple pour les sites que dans la sous-section précédente)

$$K^{(E)}(\omega) = \frac{2\pi\hbar S n_d}{cV\eta(\omega)} \frac{\omega}{\omega_0} \operatorname{sgn} \Omega [n(\omega_0) + n(\Omega) + 1] \sum^{(E)}, \quad (4.1.70a)$$

où

$$\sum^{(E)} = \sum_{\ell\ell'} \sum_{\alpha\beta\gamma} M_{\mu,\alpha\gamma}(0,\ell) M_{\mu,\gamma\beta}(0,\ell') \operatorname{Im} U_{\alpha\beta}(\ell,\ell'; \Omega^2 - i0). \quad (4.1.70b)$$

Dans cette somme, μ peut prendre l'une quelconque des valeurs x , y et z et les indices ℓ et ℓ' couvrent les sites de l'impureté et de ses proches voisins. L'indice (E) dans $K^{(E)}(x)$ et $\sum^{(E)}$ indiquent que ces quantités se rapportent à la contribution du moment électrique dipolaire du second ordre. L'expression (4.1.70b) peut aussi s'écrire

$$\sum^{(E)} = \frac{1}{3} \sum_{\mu} \sum_{\ell\ell'} \sum_{\alpha\beta\gamma} M_{\mu,\gamma\alpha}(0,\ell) M_{\mu,\gamma\beta}(0,\ell') \operatorname{Im} U_{\alpha\beta}(\ell,\ell'; \Omega^2 - i0), \quad (4.1.70c)$$

où la somme sur μ porte sur les trois coordonnées x , y et z .

Les propriétés de symétrie et d'invariance des coefficients $\{M_{\mu,\alpha\beta}(0,\ell)\}$ sont étudiées dans l'appendice A. On y montre en particulier que ces coefficients se transforment suivant les composantes de tenseurs du troisième rang, dans une opération de symétrie qui amène le cristal sur lui-même en laissant fixe le site de l'impureté. Nous supposons, en outre, que le moment dipolaire électrique a un caractère central. C'est le cas notamment, où ce moment électrique est dû à la distorsion des distributions de charges ioniques par les forces de recouvrement de courte portée [7]. Dans ce cas, les tenseurs $\{M_{\mu,\alpha\beta}(0,\ell)\}$ ont seulement deux éléments indépendants et ont les formes suivantes :

$$\begin{array}{cccccccccc}
a & 0 & 0 & 0 & b & 0 & 0 & 0 & 0 & b \\
M_{\mu, \alpha\beta}(0,1) & = & 0 & b & 0 & b & 0 & 0 & 0 & 0 & , \\
& & 0 & 0 & b & 0 & 0 & 0 & b & 0 & 0 \\
& & 0 & b & 0 & b & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
M_{\mu, \alpha\beta}(0,2) & = & b & 0 & 0 & 0 & a & 0 & 0 & 0 & b & , \\
& & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & b & 0 & b & 0 \\
& & 0 & 0 & b & 0 & 0 & 0 & b & 0 & 0 \\
M_{\mu, \alpha\beta}(0,3) & = & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & b & 0 & b & 0 \\
& & b & 0 & 0 & 0 & b & 0 & 0 & 0 & a & , \quad (4.1.71a)
\end{array}$$

$$\{ M_{\mu, \alpha\beta}(0,0) \} = 0 \quad , \quad (4.1.71b)$$

$$M_{\mu, \alpha\beta}(0, \bar{l}) = -M_{\mu, \alpha\beta}(0, l), \quad l = 1, 2, 3. \quad (4.1.71c)$$

On voit que les tenseurs $\{ M_{\mu, \alpha\beta}(0, l) \}$ ont les mêmes formes respectives que les tenseurs de constantes de force anharmonique cubique $\{ \Phi_{\alpha\beta\gamma}(0, 0, l) \}$ représentés par (4.1.41). La somme $\sum^{(E)}$ a donc la même structure que la somme $\sum^{(A)}$. Sa valeur peut être immédiatement obtenue à partir de l'expression (4.1.50d) de $\sum^{(A)}$ en y remplaçant α , β et γ respectivement par a , b , c et en divisant le résultat par trois. On obtient

$$\sum^{(E)} = \frac{2\pi}{M_+ \omega_L^2} \{ a^2 A(x) + ab C(x) + b^2 B(x) \} \quad , \quad (4.1.72)$$

où les expressions de $A(x)$, $B(x)$ et $C(x)$ sont données par (4.1.50e). En substituant l'expression (4.1.72) de $\sum^{(E)}$ dans (4.1.70a), nous obtenons finalement

$$K^{(E)}(\Omega) = \frac{4\pi^2 \hbar S n_d}{c V M_+ \omega_L^2(\omega)} \frac{\omega}{\omega_0} \operatorname{sgn} \Omega [n(\omega_0) + n(\Omega) + 1] \times$$

$$\times [a^2 A(x) + ab C(x) + b^2 B(x)] \quad .$$

(4.1.73)

$K^{(E)}(\Omega)$ dont l'expression est donnée par (4.1.73) représente la contribution du mécanisme du moment électrique dipolaire du second ordre aux bandes satellites des spectres d'absorption infra-rouge induits par les centres U (H^- ou D^-) dans les cristaux d'halogénures alcalins. Le résultat exprimé par (4.1.73) est valable tout aussi bien pour le modèle de défaut de masse simple pour le centre U que pour le modèle de défaut de masse effectif.

4.1.3. Règles de sommation. En vue des calculs numériques que nous allons effectuer dans la prochaine sous-section, nous allons établir, dans la présente sous-section, des règles de sommation pour la somme $\sum^{(A)}$.

D'après (2.2.13), nous pouvons récrire l'expression (4.1.40b) de $\sum^{(A)}$:

$$\sum^{(A)} = \pi \sum_{\ell \ell'} \sum_{\substack{\mu \nu \\ \alpha \beta}} \Phi_{\mu \nu \alpha}(0, 0, \ell) \Phi_{\mu \nu \beta}(0, 0, \ell') \sum_s \frac{B_{\alpha}^{(s)}(\ell) B_{\beta}^{(s)}(\ell')}{M_+} \delta(\Omega^2 - \omega_s^2)$$

$$= \frac{\pi}{M_+} \sum_{\ell \ell'} \sum_{\substack{\mu \nu \\ \alpha \beta}} \Phi_{\mu \nu \alpha}(0, 0, \ell) \Phi_{\mu \nu \beta}(0, 0, \ell') \sum_s B_{\alpha}^{(s)}(\ell) B_{\beta}^{(s)}(\ell') \frac{\delta(\Omega - \omega_s) + \delta(\Omega + \omega_s)}{2\omega_s} \quad .$$

(4.1.74)

Pour la bande satellite de haute fréquence, Ω est positif. Par conséquent, la fonction $\delta(\Omega + \omega_s)$ est nulle. Multiplions $\sum^{(A)}$ par Ω et intégrons ensuite le produit obtenu, par rapport à Ω , de 0 à ∞ . Nous obtenons alors

$$\int_0^{\infty} \Omega \, d\Omega \sum^{(A)} = \frac{\pi}{2M_+} \sum_{\ell \ell'} \sum_{\mu \nu} \sum_{\alpha \beta} \Phi_{\mu \nu \alpha}(0,0,\ell) \Phi_{\mu \nu \beta}(0,0,\ell') \sum_s B_{\alpha}^{(s)}(\ell) B_{\beta}^{(s)}(\ell'). \quad (4.1.75)$$

En utilisant la relation de clôture (2.2.7b) pour les vecteurs propres $\{ \tilde{B}^{(s)}(\ell) \}$ et en effectuant ensuite les sommations sur ℓ' et β , nous avons

$$\int_0^{\infty} \Omega \, d\Omega \sum^{(A)} = \frac{\pi}{2M_+} \sum_{\ell} \sum_{\mu \nu \alpha} \Phi_{\mu \nu \alpha}(0,0,\ell) \Phi_{\mu \nu \alpha}(0,0,\ell).$$

Tenant compte des formes explicites (4.1.41) des tenseurs $\{ \Phi_{\mu \nu \alpha}(0,0,\ell) \}$ nous pouvons maintenant sommer sur ℓ , μ , ν et α . Nous obtenons la règle de sommation suivante :

$$\int_0^{\infty} \Omega \, d\Omega \sum^{(A)} = \frac{3\pi}{M_+} (\alpha^2 + 6\beta^2) \quad (4.1.76a)$$

qui peut aussi s'écrire, en fonction de la fréquence sans dimension x ,

$$\int_0^{\infty} x \, dx \sum^{(A)}(x) = \frac{3\pi}{M_+ \omega_L^2} (\alpha^2 + 6\beta^2), \quad (4.1.76b)$$

ou encore, en tenant compte de (4.1.50d) ,

$$\int_0^{\infty} dx \, x \left[\alpha^2 A(x) + \alpha \beta C(x) + \beta^2 B(x) \right] = \frac{1}{2} (\alpha^2 + 6\beta^2) \quad (4.1.77)$$

En égalant les coefficients respectifs de α^2 , $\alpha\beta$ et β^2 aux deux membres de (4.1.77), nous obtenons finalement les règles de sommation suivantes pour $\sum^{(A)}$:

$$\int_0^\infty dx \, x \, A(x) = \frac{1}{2}, \quad \int_0^\infty dx \, x \, C(x) = 0, \quad \int_0^\infty dx \, x \, B(x) = 3 \quad (4.1.78)$$

On peut obtenir de la même façon des règles de sommation pour $\sum^{(E)}$ qui, d'ailleurs, sont les mêmes que (4.1.78).

4.2 Applications numériques.

4.2.1. Les constantes de force anharmonique. L'énergie potentielle d'un cristal ionique peut se décomposer en une énergie de Coulomb et une énergie de recouvrement. Cette dernière peut, en général, être convenablement décrite par un potentiel central de courte portée de la forme

$$\Phi(|\underline{x}(\ell n, \ell' n') + \underline{u}(\ell n, \ell' n')|) = \Phi(r) = \lambda e^{-r/\rho}, \quad (4.2.1a)$$

où

$$\underline{x}(\ell n, \ell' n') = \underline{x}(\ell n) - \underline{x}(\ell' n'), \quad (4.2.1b)$$

$$\underline{u}(\ell n, \ell' n') = \underline{u}(\ell n) - \underline{u}(\ell' n') \quad (4.2.1c)$$

$\underline{x}(\ell n)$ et $\underline{u}(\ell n)$ désignent respectivement le vecteur de position de site et le vecteur déplacement atomique. r est la distance instantanée entre deux ions ,

$$r = |\underline{x}(\ell n, \ell' n') + \underline{u}(\ell n, \ell' n')|.$$

λ et ρ sont deux constantes.

Pour un cristal d'halogénure alcalin, l'anharmonicité

est surtout due au potentiel de recouvrement [61]. Quand un ion d'halogène est remplacé par un ion d'hydrogène H^- ou de deutérium D^- , la charge ionique associée au site de l'impureté varie probablement très peu tandis que le rayon d'un ion H^- ou D^- est toujours notablement plus petit que celui de n'importe quel ion d'halogène. Nous avons supposé, au début de ce mémoire, que le réseau originel n'est pas géométriquement déformé au voisinage de l'impureté. Il serait donc raisonnable de supposer encore que seul le potentiel de recouvrement est anharmonique. On peut faire aussi l'approximation que les variations de constantes de force harmonique du cristal sont dues à celles du potentiel de recouvrement seulement.

Les constantes de force harmoniques et anharmoniques sont définies respectivement par

$$\begin{aligned}\Phi_{\alpha\beta}(\ell\kappa, \ell'\kappa') &= \frac{\partial^2 \Phi}{\partial u_\alpha(\ell\kappa) \partial u_\beta(\ell'\kappa')} \bigg|_0, \\ \Phi_{\alpha\beta\gamma}(\ell\kappa, \ell'\kappa', \ell''\kappa'') &= \frac{\partial^3 \Phi}{\partial u_\alpha(\ell\kappa) \partial u_\beta(\ell'\kappa') \partial u_\gamma(\ell''\kappa'')} \bigg|_0.\end{aligned}$$

(4.2.2.)

où Φ désigne l'énergie potentielle du cristal et où l'indice 0 indique que les dérivées sont évaluées pour la configuration d'équilibre. Dans l'approximation harmonique, le coefficient $\Phi_{\alpha\beta}(\ell\kappa, \ell'\kappa')$ représente l'opposé de la composante α de la force qui s'exerce sur l'ion $(\ell\kappa)$ quand l'ion $(\ell'\kappa')$ est déplacé d'une distance unité dans la direction β . Pour un potentiel central $\Phi = \Phi(r)$ de la forme (4.2.1), on peut montrer que les constantes de force harmonique et anharmonique définies par (4.2.2) ont les expressions suivantes :

$$\begin{aligned}\Phi_{\alpha\beta}(0,l) &= \Phi'(r_0) \left[\frac{1}{r_0} \delta_{\alpha\beta} - \frac{x_\alpha(0,l) x_\beta(0,l)}{r_0^3} \right] + \frac{x_\alpha(0,l) x_\beta(0,l)}{r_0^2} \Phi''(r_0) \\ \Phi_{\alpha\beta\gamma}(0,0,l) &= \frac{x_\alpha(0,l) x_\beta(0,l) x_\gamma(0,l)}{r_0^3} \left[\Phi'''(r_0) - \frac{3}{r_0} \Phi''(r_0) + \frac{3}{r_0^2} \Phi'(r_0) \right] \\ &+ \frac{\delta_{\alpha\beta} x_\gamma(0,l) + \delta_{\beta\gamma} x_\alpha(0,l) + \delta_{\gamma\alpha} x_\beta(0,l)}{r_0^2} \left[\Phi''(r_0) - \frac{1}{r_0} \Phi'(r_0) \right] .\end{aligned}$$

(4.2.3)

Dans cette expression, nous avons utilisé un indice simple l ($= 0, 1, 2, 3, \bar{1}, \bar{2}, \bar{3}$) pour repérer les sept ions du sous-espace δl . $r_0 = |x_\sim(0,l)|$ est la distance d'équilibre entre l'impureté et un de ses proches voisins. Les quantités $\Phi'(r_0)$, $\Phi''(r_0)$ et $\Phi'''(r_0)$ ont les valeurs :

$$\Phi'(r_0) = -\frac{\lambda}{\rho} e^{-r_0/\rho}, \quad \Phi''(r_0) = \frac{\lambda}{\rho^2} e^{-r_0/\rho}, \quad \Phi'''(r_0) = -\frac{\lambda}{\rho^3} e^{-r_0/\rho}.$$

(4.2.4)

En les substituant dans (4.2.3), nous obtenons pour les constantes de force (harmonique et anharmonique) indépendantes, les expressions suivantes :

$$\begin{aligned}\Phi_{xx}(0,1) &= \Phi''(r_0) = \frac{\lambda}{\rho^2} e^{-r_0/\rho} , \\ \Phi_{yy}(0,1) &= \frac{1}{r_0} \Phi'(r_0) = -\frac{\lambda}{\rho r_0} e^{-r_0/\rho} , \\ \alpha = \Phi_{xxx}(0,0,1) &= \Phi'''(r_0) = -\frac{\lambda}{\rho^3} e^{-r_0/\rho} = -\frac{\varphi}{\rho^3} ,\end{aligned}$$

(4.2.5a)

$$\mathfrak{B} = \Phi_{xyy}(0,0,1) = \frac{1}{r_o} \left[\Phi''(r_o) - \frac{1}{r_o} \Phi'(r_o) \right] = \frac{\lambda}{r_o} \left(\frac{1}{\rho^2} + \frac{1}{\rho r_o} \right) e^{-r_o/\rho} = \frac{\rho + r_o}{\rho^2 r_o^2} \varphi.$$

(4.2.5b)

où φ désigne la quantité $\lambda e^{-r_o/\rho}$. Les valeurs des constantes λ et ρ ont été déjà déterminées pour la plupart des cristaux parfaits d'halogénures alcalins [7]. D'un autre côté, les variations de constantes de forces dues à la substitution d'un ion d'halogène par un ion d'hydrogène ou de deutérium peuvent être déterminées dans certains cas. Nous pouvons

citer notamment une méthode qui utilise les valeurs expérimentales des fréquences des modes localisés [40,41]. Si on suppose que ces variations de constantes de force sont dues uniquement à la variation du potentiel de recouvrement, on peut alors utiliser (4.2.5a) pour calculer les constantes λ et ρ du potentiel de recouvrement entre un centre U et ses proches voisins.

4.2.2. Le moment électrique dipolaire du second ordre.
Nous allons maintenant évaluer le moment électrique dipolaire du second ordre. Nous supposons qu'il est dû à l'effet de distorsion des distributions de charges ioniques par les forces de recouvrement. Ces forces sont de courte portée et nous supposons qu'elles agissent seulement entre ions qui sont proches voisins. Nous négligeons donc tous les autres effets qui pourraient éventuellement donner naissance à un moment électrique dipolaire du second ordre.

Nous évaluons le moment dipolaire de distorsion du second ordre par extension d'une méthode due à BORN et HUANG [7]. Nous supposons que ce moment a un caractère central, c'est-à-dire qu'il dépend seulement de la distance r entre les deux ions proches voisins et est dirigé suivant la ligne

qui les joint. Par convention, nous attribuons à ce moment le signe positif quand il est dirigé de l'ion négatif vers l'ion positif. L'expression de ce moment dipolaire peut donc s'écrire

$$\underline{m}(\ell n, \ell' n') = \zeta m(|\underline{x}(\ell n, \ell' n') + \underline{u}(\ell n, \ell' n')|) \frac{\underline{x}(\ell n, \ell' n') + \underline{u}(\ell n, \ell' n')}{|\underline{x}(\ell n, \ell' n') + \underline{u}(\ell n, \ell' n')|} \quad (4.2.6a)$$

$$\begin{aligned} \text{avec } \zeta = - & \quad \text{si } n = -, n' = + ; \\ & = + \quad \text{si } n = +, n' = - . \end{aligned} \quad (4.2.6b)$$

Définissons la fonction $\psi(r)$ par

$$\psi(r) = -m(r) \quad (4.2.7)$$

Nous pouvons écrire l'expression de la composante μ du moment de distorsion sous la forme

$$m_{\mu}(\ell n, \ell' n') = \zeta \frac{\partial}{\partial u_{\mu}} \psi(|\underline{x}(\ell n, \ell' n') + \underline{u}(\ell n, \ell' n')|) \quad (4.2.8)$$

Pour des déplacements ioniques $\{|\underline{u}(\ell n, \ell' n')|\}$ qui sont faibles par rapport à la distance interionique d'équilibre $|\underline{x}(\ell n, \ell' n')|$, la fonction du second membre de (4.2.8) peut être développée en série de Taylor suivant les puissances des déplacements ioniques. En omettant temporairement l'indicateur de signe ζ , nous avons

$$m_{\mu}(\ell n, \ell' n') = \frac{\partial}{\partial u_{\mu}} \psi(|\underline{x}(\ell n, \ell' n') + \underline{u}(\ell n, \ell' n')|)$$

$$\begin{aligned}
&= \left[\frac{\partial \psi(r)}{\partial u_\mu} \right]_{r=|\underline{x}(\ell n, \ell' n')|} + \sum_{\alpha} \left[\frac{\partial^2 \psi(r)}{\partial u_\mu \partial u_\alpha} \right]_{r=|\underline{x}(\ell n, \ell' n')|} u_\alpha(\ell n, \ell' n') + \\
&+ \frac{1}{2} \sum_{\alpha \beta} \left[\frac{\partial^3 \psi(r)}{\partial u_\mu \partial u_\alpha \partial u_\beta} \right]_{r=|\underline{x}(\ell n, \ell' n')|} u_\alpha(\ell n, \ell' n') u_\beta(\ell n, \ell' n') + \dots ;
\end{aligned}$$

$$m_\mu(\ell n, \ell' n') = m_\mu^{(0)}(\ell n, \ell' n') + m_\mu^{(1)}(\ell n, \ell' n') + m_\mu^{(2)}(\ell n, \ell' n') + \dots \quad (4.2.9a)$$

$$(4.2.9b)$$

En calculant explicitement les dérivées qui figurent dans (4.2.9a), nous obtenons

$$\begin{aligned}
m_\mu^{(1)}(\ell n, \ell' n') &= \sum_{\alpha} \left\{ \left(\frac{1}{r_0} \delta_{\alpha\mu} - \frac{x_\alpha(\ell n, \ell' n') x_\mu(\ell n, \ell' n')}{r_0^3} \right) \psi'(r_0) \right. \\
&+ \left. \frac{x_\alpha(\ell n, \ell' n') x_\mu(\ell n, \ell' n')}{r_0^2} \psi''(r_0) \right\} (u_\alpha(\ell n) - u_\alpha(\ell' n')) \\
&= \sum_{\alpha} \psi_{\mu\alpha}(\ell n, \ell' n') (u_\alpha(\ell n) - u_\alpha(\ell' n')) ;
\end{aligned}$$

$$(4.2.10a)$$

$$\begin{aligned}
m_\mu^{(2)}(\ell n, \ell' n') &= \frac{1}{4} \sum_{\alpha \beta} \left\{ \frac{x_\mu(\ell n, \ell' n') x_\alpha(\ell n, \ell' n') x_\beta(\ell n, \ell' n')}{r_0^3} x \right. \\
&x \left[\psi''(r_0) - \frac{3}{r_0} \psi''(r_0) + \frac{3}{r_0^2} \psi'(r_0) \right] +
\end{aligned}$$

$$+ \frac{\delta_{\alpha\beta} x_{\mu}(\ell\kappa, \ell'\kappa') + \delta_{\beta\mu} x_{\alpha}(\ell\kappa, \ell'\kappa') + \delta_{\mu\alpha} x_{\beta}(\ell\kappa, \ell'\kappa')}{r_o^2} \left[\psi''(r_o) - \frac{1}{r_o} \psi'(r_o) \right] \} x$$

$$\times (u_{\alpha}(\ell\kappa) - u_{\alpha}(\ell'\kappa')) (u_{\beta}(\ell\kappa) - u_{\beta}(\ell'\kappa'))$$

$$= \frac{1}{4} \sum_{\alpha\beta} \psi_{\mu\alpha\beta}(\ell\kappa, \ell'\kappa') (u_{\alpha}(\ell\kappa) - u_{\alpha}(\ell'\kappa')) (u_{\beta}(\ell\kappa) - u_{\beta}(\ell'\kappa'))$$

(4.2.10b)

(conformément à (4.2.9a), nous avons symétrisé l'expression précédente de $m_{\mu}^{(2)}(\ell\kappa, \ell'\kappa')$ par rapport à α et β).

Développons maintenant le moment de distorsion total du cristal suivant (4.0.3). Le terme du premier ordre

$$M_{\mu}^{(1)}(\ell\kappa) = \sum_{\alpha} M_{\mu,\alpha}(\ell\kappa) u_{\alpha}(\ell\kappa)$$

de ce développement représente le moment total du premier ordre qui est induit, quand l'ion $(\ell\kappa)$ est déplacé de sa position d'équilibre d'un vecteur $\underline{u}(\ell\kappa)$, tandis que les autres ions, en particulier ses proches voisins, demeurent fixes. Nous avons supposé que les forces de recouvrement n'agissent qu'entre ions proches voisins seulement. Le moment total du premier ordre $M_{\mu}^{(1)}(\ell\kappa)$ associé à l'ion $(\ell\kappa)$ sera donc égal à la somme des moments individuels $m_{\mu}^{(1)}(\ell\kappa, \ell'\kappa')$ qui existent entre l'ion $(\ell\kappa)$ et chacun de ses six proches voisins. Autrement dit, en tenant compte de (4.2.10a), nous avons

$$\begin{aligned}
M_{\mu}^{(1)}(\ell n) &= \sum_{\alpha} M_{\mu, \alpha}(\ell n) u_{\alpha}(\ell n) = \sum_{\ell' n'} m_{\mu}^{(1)}(\ell n, \ell' n') = \\
&= \sum_{\ell' n'} \sum_{\alpha} \psi_{\mu \alpha}(\ell n, \ell' n') u_{\alpha}(\ell n) \quad ,
\end{aligned}
\tag{4.2.11}$$

où $(\ell' n')$ doit couvrir les proches voisins de (ℓn) (ceux-ci étant fixes, nous avons $\{u_{\alpha}(\ell' n')\} = 0$). En utilisant l'expression explicite (4.2.10a) de $\psi_{\mu \alpha}(\ell n, \ell' n')$ et en effectuant ensuite la sommation sur $(\ell' n')$ dans l'expression (4.2.11) nous obtenons (après avoir rétabli l'indicateur ζ)

$$\begin{aligned}
\sum_{\alpha} M_{\mu, \alpha}(\ell n) u_{\alpha}(\ell n) &= \zeta \sum_{\alpha} 2 \left[\psi''(r_0) + \frac{2\psi'(r_0)}{r_0} \right] u_{\alpha}(\ell n) \\
&= -\zeta \sum_{\alpha} 2 \left[m'(r_0) + \frac{2m(r_0)}{r_0} \right] u_{\alpha}(\ell n) \quad .
\end{aligned}
\tag{4.2.12}$$

Cette expression doit être valable pour un déplacement ionique $\underline{u}(\ell n)$ arbitraire. Nous avons donc

$$M_{\mu, \alpha}(\ell n) = -\zeta \left\{ 2 \left[m'(r_0) + \frac{2m(r_0)}{r_0} \right] \right\} = -\zeta q, \quad \mu = x, y \text{ ou } z \quad .
\tag{4.2.13}$$

Nous retrouvons ainsi le résultat déjà obtenu par BORN et HUANG [7] qui ont désigné par $(-q \underline{u})$ le moment de distorsion du premier ordre associé à un ion positif qui est déplacé de sa position d'équilibre d'un vecteur $\underline{u}$. Pour les cristaux

d'halogénures alcalins, q est relié au facteur de distorsion s par [7]

$$q = (s - 1)e \quad , \quad (4.2.14)$$

où (-e) désigne la charge de l'électron.

D'un autre côté, le terme du second ordre

$$M_{\mu}^{(2)}(\ell n, \ell' n') = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} M_{\mu, \alpha\beta}(\ell n, \ell' n') u_{\alpha}(\ell n) u_{\beta}(\ell' n') \quad (4.2.15)$$

du développement (4.0.3) représente le moment électrique dipolaire total du second ordre associé au pair d'ions $(\ell n, \ell' n')$ quand ceux-ci sont respectivement déplacés de leurs positions d'équilibre des vecteurs $\underline{u}(\ell n)$ et $\underline{u}(\ell' n')$, tous les autres ions demeurant fixes. Ce moment total du second ordre est donc égal à la somme des moments individuels du second ordre $m_{\mu}^{(2)}(\ell n, \ell_1 n_1)$ et $m_{\mu}^{(2)}(\ell_1' n_1', \ell' n')$, qui existent respectivement entre l'ion (ℓn) et chacun de ses proches voisins d'une part, et entre l'ion $(\ell' n')$ et chacun de ses proches voisins d'autre part. Autrement dit, nous avons

$$\begin{aligned} M_{\mu}^{(2)}(\ell n, \ell' n') &= \frac{1}{2} \sum_{\substack{\alpha\beta \\ \text{p.v.}(\ell n) \quad \text{p.v.}(\ell' n')}} M_{\mu, \alpha\beta}(\ell n, \ell' n') u_{\alpha}(\ell n) u_{\beta}(\ell' n') \\ &= \sum_{\ell_1 n_1} m_{\mu}^{(2)}(\ell n, \ell_1 n_1) + \sum_{\ell_1' n_1'} m_{\mu}^{(2)}(\ell_1' n_1', \ell' n') - m_{\mu}^{(2)}(\ell n, \ell' n') , \end{aligned} \quad (4.2.16)$$

où la notation $\sum_{\ell n} \dots$ désigne une sommation par rapport à (ℓn) couvrant les six proches voisins de $(\ell' n')$. Le dernier terme du second membre de (4.2.16) corrige le fait que le dipôle $m_{\mu}^{(2)}(\ell n, \ell' n')$ a été compté deux fois, une

fois dans chaque somme, les sites $(l\kappa)$ et $(l'\kappa')$ étant proches voisins l'un de l'autre. Si nous substituons l'expression explicite (4.2.10b) de $m_{\mu}^{(2)}(l\kappa, l'\kappa')$ dans (4.2.16), nous obtenons

$$\begin{aligned}
 M_{\mu}^{(2)}(l\kappa, l'\kappa') &= \text{p.v.}(l\kappa) \\
 &= \frac{1}{4} \sum_{\alpha\beta} \left\{ \sum_{l_1\kappa_1} \psi_{\mu\alpha\beta}(l\kappa, l_1\kappa_1) \left[u_{\alpha}(l\kappa) u_{\beta}(l\kappa) + u_{\alpha}(l_1\kappa_1) u_{\beta}(l_1\kappa_1) - u_{\alpha}(l\kappa) u_{\beta}(l_1\kappa_1) \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. - u_{\beta}(l\kappa) u_{\alpha}(l_1\kappa_1) \right] + \right. \\
 &\quad \text{p.v.}(l'\kappa') \\
 &+ \sum_{l_1\kappa_1} \psi_{\mu\alpha\beta}(l_1\kappa_1, l'\kappa') \left[u_{\alpha}(l_1\kappa_1) u_{\beta}(l_1\kappa_1) + u_{\alpha}(l'\kappa') u_{\beta}(l'\kappa') - u_{\alpha}(l_1\kappa_1) u_{\beta}(l'\kappa') \right. \\
 &\quad \left. - u_{\beta}(l_1\kappa_1) u_{\alpha}(l'\kappa') \right] - \\
 &- \psi_{\mu\alpha\beta}(l\kappa, l'\kappa') \left[u_{\alpha}(l\kappa) u_{\beta}(l\kappa) + u_{\alpha}(l'\kappa') u_{\beta}(l'\kappa') - u_{\alpha}(l\kappa) u_{\beta}(l'\kappa') - \right. \\
 &\quad \left. - u_{\beta}(l\kappa) u_{\alpha}(l'\kappa') \right] \Big\} \quad (4.2.17)
 \end{aligned}$$

En utilisant l'expression explicite de $\psi_{\mu\alpha\beta}(l\kappa, l'\kappa')$ définie par la seconde égalité de (4.2.10), on peut vérifier que

$$\sum_{l'\kappa'} \text{p.v.}(l\kappa) \psi_{\mu\alpha\beta}(l\kappa, l'\kappa') = \sum_{l\kappa} \text{p.v.}(l'\kappa') \psi_{\mu\alpha\beta}(l\kappa, l'\kappa') = 0 \quad (4.2.18)$$

Par conséquent, le premier terme dans le premier crochet et le second terme dans le second crochet de (4.2.17) ne contribuent pas à $M_{\mu}^{(2)}(l\kappa, l'\kappa')$. En effet, d'après (4.2.18), nous avons

$$\sum_{l_1\kappa_1} \text{p.v.}(l\kappa) \psi_{\mu\alpha\beta}(l\kappa, l_1\kappa_1) u_{\alpha}(l\kappa) u_{\beta}(l\kappa) = 0 \quad (4.2.19a)$$

$$\sum_{l_1\kappa_1} \text{p.v.}(l'\kappa') \psi_{\mu\alpha\beta}(l_1\kappa_1, l'\kappa') u_{\alpha}(l'\kappa') u_{\beta}(l'\kappa') = 0 \quad (4.2.19b)$$

D'autre part, tous les déplacements ioniques sont nuls sauf ceux des deux ions $(l\kappa)$ et $(l'\kappa')$. Par conséquent, la somme sur $(l_1\kappa_1)$ du second membre de (4.2.17) se réduit aux termes pour lesquels $(l_1\kappa_1) = (l'\kappa')$ et la somme sur $(l_1'\kappa_1')$ se réduit aux termes pour lesquels $(l_1'\kappa_1') = (l\kappa)$. Nous pouvons donc récrire (4.2.17) (en rétablissant l'indicateur ζ)

$$\begin{aligned}
 M_{\mu}^{(2)}(l\kappa, l'\kappa') &= \\
 &= \frac{1}{4} \zeta \sum_{\alpha\beta} \left\{ \psi_{\mu\alpha\beta}(l\kappa, l'\kappa') \left[u_{\alpha}(l'\kappa') u_{\beta}(l'\kappa') - u_{\alpha}(l\kappa) u_{\beta}(l'\kappa') - u_{\beta}(l\kappa) u_{\alpha}(l'\kappa') \right] \right. \\
 &+ \psi_{\mu\alpha\beta}(l\kappa, l'\kappa') \left[u_{\alpha}(l\kappa) u_{\beta}(l\kappa) - u_{\alpha}(l\kappa) u_{\beta}(l'\kappa') - u_{\beta}(l\kappa) u_{\alpha}(l'\kappa') \right] \\
 &- \left. \psi_{\mu\alpha\beta}(l\kappa, l'\kappa') \left[u_{\alpha}(l\kappa) u_{\beta}(l\kappa) + u_{\alpha}(l'\kappa') u_{\beta}(l'\kappa') - u_{\alpha}(l\kappa) u_{\beta}(l'\kappa') - u_{\beta}(l\kappa) u_{\alpha}(l'\kappa') \right] \right\} \\
 &= -\frac{1}{4} \zeta \sum_{\alpha\beta} \psi_{\mu\alpha\beta}(l\kappa, l'\kappa') \left[u_{\alpha}(l\kappa) u_{\beta}(l'\kappa') + u_{\beta}(l\kappa) u_{\alpha}(l'\kappa') \right] .
 \end{aligned}
 \tag{4.2.20}$$

La comparaison des expressions (4.2.20) et (4.3.15) montrent que les coefficients $\{ M_{\mu, \alpha\beta}(l\kappa, l'\kappa') \}$ sont symétriques par rapport à α et β (résultat que nous avons anticipé, pour l'obtention de (4.1.71a), et qui est une conséquence de l'hypothèse du moment de distorsion central). Cette comparaison donne aussi la relation

$$M_{\mu, \alpha\beta}(l\kappa, l'\kappa') = - \zeta \psi_{\mu\alpha\beta}(l\kappa, l'\kappa') .
 \tag{4.2.21}$$

En utilisant l'expression explicite (4.2.10b) de $\psi_{\mu\alpha\beta}(l\kappa, l'\kappa')$ et en tenant compte de la convention de signe (4.2.6b), nous avons, dans le cas où l'ion situé à l'origine

est négatif,

$$a = M_{x,xx}(0,1) = \psi'''(r_o) = -m''(r_o) \quad , \quad (4.2.22a)$$

$$b = M_{x,yy}(0,1) = \frac{1}{r_o} \left[\psi''(r_o) - \frac{1}{r_o} \psi'(r_o) \right] = -\frac{m'(r_o)}{r_o} + \frac{m(r_o)}{r_o^2} \quad . \quad (4.2.22b)$$

Jusqu'ici, nous n'avons fait aucune hypothèse sur la forme du moment de distorsion $m(r)$, sauf son caractère central. BORN et HUANG [7] ont suggéré que le moment de distorsion varie avec la distance r à peu près comme les forces de recouvrement. En suivant ces auteurs, nous supposons de manière plus précise que la fonction $m(r)$ a la forme

$$m(r) = m e^{-r/\rho} \quad , \quad (4.2.23)$$

où m et ρ sont des constantes, ρ ayant la même valeur que dans l'expression (4.2.1a) du potentiel de recouvrement. Nous déterminons la valeur numérique de m à partir de la valeur expérimentale de la charge ionique effective de la manière suivante.

D'après (4.2.23), nous avons

$$\begin{aligned} m(r_o) &= m e^{-r_o/\rho} = \frac{m\varphi}{\lambda} \quad , \\ m'(r_o) &= -\frac{m}{\rho} e^{-r_o/\rho} = -\frac{m\varphi}{\lambda\rho} \quad , \\ m''(r_o) &= \frac{m}{\rho^2} e^{-r_o/\rho} = \frac{m\varphi}{\lambda\rho^2} \quad , \end{aligned} \quad (4.2.24a)$$

avec

$$\varphi = \lambda e^{-r_o/\rho} \quad . \quad (4.2.24b)$$

En tenant compte de ces expressions et en combinant (4.2.13) et (4.2.14), nous obtenons la relation

$$q = (s-1)e = - \frac{2m\varphi}{\lambda} \left(\frac{1}{\rho} - \frac{2}{r_0} \right) ,$$

ou encore,

$$m = \frac{\lambda e(s-1) \rho r_0}{2\varphi (2\rho - r_0)} . \quad (4.2.25)$$

D'autre part, les expressions (4.2.22a et b) deviennent

$$a = - \frac{m\varphi}{\lambda \rho^2} = \frac{\rho m}{\lambda} \alpha ,$$

$$b = \frac{m\varphi}{\lambda \rho r_0} + \frac{m\varphi}{\lambda r_0^2} = - \frac{\rho m}{\lambda} \beta , \quad (4.2.26)$$

où α et β désignent les constantes de force anharmonique cubique dont les expressions sont données par (4.2.5b).

4.2.3. Résultats numériques. Nous allons maintenant appliquer les résultats généraux précédemment obtenus au cas d'un cristal d'iodure de potassium contenant des centres U. En prenant ω_L comme unité de fréquence, et en tenant compte de (4.2.26) nous pouvons récrire les expressions (4.1.73) et (4.1.51) sous la forme

$$K^{(E)}(x) = K \operatorname{sgn} x \frac{x+x_0}{x_0} [n(x) + n(x_0) + 1] [a^2 A(x) + ab C(x) + b^2 B(x)] , \quad (4.2.27a)$$

$$K^{(A)}(x) = \frac{K'}{x^2 (x+2x_0)^2} K^{(E)}(x) , \quad (4.2.27b)$$

où K et K' sont deux constantes dont les expressions sont

données par

$$K = \frac{4\pi^2 \hbar S n_d}{c V M_+ \omega_L^2 \eta} , \quad K' = \left[\frac{\lambda \epsilon \tilde{\epsilon} S x_o^2}{\rho m \omega_L^2 (x_o^2 - x_t^2)} \right]^2 , \quad (4.2.27c)$$

$$S = \frac{1}{\epsilon M_- (G-1)} , \quad G = \frac{\epsilon x_o^4}{N} \sum_{\tilde{k}j} \frac{W_x(-|\tilde{k}j) W_x(-|\tilde{k}j)}{(x_o^2 - x_j^2 (\tilde{k}))^2} \quad (4.2.27d)$$

avec

$$x = \frac{\Omega}{\omega_L} , \quad x_o = \frac{\omega_o}{\omega_L} , \quad x_t = \frac{\omega_t}{\omega_L} .$$

Dans l'expression de K , nous avons négligé la variation de l'indice de réfraction $\eta(\omega)$ avec la fréquence et l'avons supposé constant dans la région de l'infra-rouge.

Nous utilisons, pour nos calculs, le modèle dynamique de Hardy (déformation dipole model) pour le réseau harmonique parfait du cristal d'iodure de potassium [43]. Les fréquences propres et les vecteurs propres des modes normaux de ce modèle, à 4,3°K, ont été calculés par JASWAL [42], pour des points systématiquement choisis dans la première zone de Brillouin et qui correspondent aux valeurs du vecteur d'onde $\tilde{k}$ données par

$$\tilde{k} = \frac{1}{2r_o} \left(\frac{p_x}{20} , \frac{p_y}{20} , \frac{p_z}{20} \right) ,$$

où p_x , p_y , et p_z sont trois entiers qui sont tous les trois pairs ou tous les trois impairs et qui satisfont aux conditions suivantes :

$$0 < p_z < p_y < p_x < 20 \quad ,$$

$$p_x < p_y + p_z < 30 \quad .$$

Il existe 262 ensembles de trois nombres de ce genre et si on tient compte de toutes leurs transformées par symétrie, ils correspondent à 8000 points à l'intérieur de la zone de Brillouin du réseau du sel marin. Les valeurs calculées de ω_L (fréquence de vibration maximum) et de x_t (fréquence du mode optique transverse à vecteur d'onde nul) sont respectivement [42]

$$\omega_L = 2,546 \cdot 10^{13} \text{ rad/sec} \quad ,$$

$$x_t = 0,7197 \quad .$$

Les fonctions $\{ f_{\alpha\beta} (l_n, l'_n ; x^2) \}$ dont les expressions sont données par (3.2.23b) ont été calculées par sommation directe, en utilisant pour la fonction δ la représentation

$$\delta(x) = \frac{1}{2\Delta} \quad , \quad -\Delta < x < \Delta \quad ,$$

$$= 0 \quad , \quad \text{autrement.}$$

La valeur de Δ a été choisie égale à 0,01. Les calculs ont été vérifiés à l'aide des règles de sommation (4.1.78). Nous avons obtenu pour les trois sommes les valeurs respectives suivantes:

$$\int_0^\infty dx \, xA(x) = 0,500009 \quad , \quad \int_0^\infty dx \, xC(x) = -0,000012 \quad , \quad \int_0^\infty dx \, xB(x) = 3,000052$$

qui sont très proches des valeurs vraies 0,5 ; 0 et 3.

Si l'impureté est considérée comme un défaut de masse simple, la fréquence x_0 des modes localisés est donnée par l'équation [11]

$$1 = \epsilon x_0^2 g_0(x_0) , \quad (4.2.28a)$$

où $g_0(x)$ désigne la fonction de Green

$$g_0(x) = \frac{1}{N} \sum_{\tilde{k}\tilde{j}} \frac{W_x(-|\tilde{k}\tilde{j}) W_x(-|\tilde{k}\tilde{j})}{x^2 - x_j^2(\tilde{k})} . \quad (4.2.28b)$$

ϵ , la vraie valeur du défaut de masse, est donnée par $\epsilon = 1 - M'_- / M_-$. Nous avons trouvé pour x_0 la valeur $x_0 = 4,6$ dans le cas d'une impureté d'hydrogène H^- . Cette valeur est nettement plus élevée que la valeur expérimentale $x_0 = 2,84$ [3]. Ce fait n'est pas surprenant car il est maintenant connu que le modèle de défaut de masse simple pour les centres U dans les halogénures alcalins, donne, pour la fréquence des modes localisés, des valeurs environ 50% plus élevées que les valeurs expérimentales correspondantes. Pour améliorer les valeurs théoriques, il faut tenir compte des variations de constantes de force. Nous avons montré, dans la sous-section (4.1.1), que tous les calculs que nous avons faits dans le présent chapitre avec le modèle de défaut de masse simple s'appliquent aussi au modèle de défaut de masse effectif. Il suffit de remplacer partout ϵ par ϵ' dont la valeur est donnée par l'expression (4.1.23d). Par conséquent, si nous attribuons à la fréquence x_0 , dans l'équation (4.2.28a), sa valeur expérimentale, et résoudre ensuite cette équation par rapport à ϵ , la valeur trouvée sera celle du défaut de masse effectif ϵ' . Nous avons ainsi trouvé, pour un ion H^- dans KI, la valeur

$$\epsilon' = 0,97902 ,$$

alors que le défaut de masse vrai a la valeur

$$\epsilon = 0,99206 \quad .$$

Nous avons calculé la quantité G définie par (4.2.27d) de la manière suivante :

La dérivée de $g_0(x)$ (expression (4.2.28b)) par rapport à x est

$$g'_0(x) = - \frac{2x}{N} \sum_{\tilde{k}j} \frac{w_x(-|\tilde{k}j) w_x(-|\tilde{k}j)}{(x^2 - x_j^2(\tilde{k}))^2} \quad . \quad (4.2.29)$$

En comparant cette expression avec (4.2.27d), nous avons

$$G = - \frac{\epsilon x_0^3}{2} g'_0(x_0) \quad . \quad (4.2.30)$$

Nous avons calculé la quantité $g'_0(x_0)$ par différentiation numérique de la fonction $g_0(x)$. Nous en avons déduit la valeur de G en utilisant (4.2.30).

La charge effective $\tilde{\epsilon}$ est reliée à la charge de Szigetti e^* et à la constante diélectrique à haute fréquence ϵ_∞ par [62].

$$\tilde{\epsilon} = e^* \frac{\epsilon_\infty + 1}{3} \quad .$$

D'autre part, la charge de Szigetti est reliée au facteur de distorsion s par [7]

$$e^* = se \quad ,$$

où $(-e)$ est la charge de l'électron. Nous avons donc

$$\tilde{\epsilon} = \frac{se(\epsilon_{\infty} + 2)}{3} .$$

Nous avons utilisé cette relation pour calculer $\tilde{\epsilon}$.

Nous avons dit précédemment que, si les variations de constantes de force $\Phi_{xx}(0,1)$ et $\Phi_{yy}(0,1)$ sont connues, il est possible d'utiliser les relations (4.2.5a et b) pour déterminer les valeurs des constantes λ et ρ du potentiel de recouvrement entre l'ion d'impureté et ses proches voisins. Malheureusement, en utilisant la méthode décrite dans les références [40,41], nous avons obtenu pour $\Delta\Phi_{xx}(0,1)$, dans les cas des centres $U H^-$ et D^- , des valeurs non seulement très différentes mais qui sont en outre de signes opposés. A notre avis, ce résultat n'est pas physiquement satisfaisant. En effet, les ions H^- et D^- ont la même charge et probablement le même rayon. Par conséquent, les valeurs des variations de constantes de force dues à un ion H^- dans un cristal d'halogénure alcalin donné, devraient être non seulement peu différentes de celles dues à un ion D^- dans le même cristal mais de même signe que celles-ci. En fait, les valeurs de $\Delta\Phi_{xx}(0,1)$ obtenues par COIDWELL-HORSFALL [40] pour les centres $U H^-$ et D^- dans NaCl diffèrent l'une de l'autre de moins de 1%. Il est évident que si nous nous intéressions seulement à la valeur de la variation de constante de force au site de l'impureté $\Delta\Phi_{xx}(0,0)$, nous pourrions la déterminer simplement à partir de la valeur expérimentale de la fréquence x_0 des modes localisés, en utilisant l'équation (4.1.23d). Mais dans le cas présent, nous voulons calculer les deux constantes λ et ρ et il est clair que la seule connaissance de $\Delta\Phi_{xx}(0,0)$ ne détermine pas ces deux constantes à la fois.

Nous avons finalement tourné la difficulté en faisant l'hypothèse que le potentiel de recouvrement $\lambda e^{-r_0/\rho}$ pour le cristal perturbé est proportionnel à celui du cristal hôte

parfait, c'est-à-dire que ρ a la même valeur dans les deux cas. C'est évidemment une approximation très grossière.

Les diverses données expérimentales que nous avons utilisées dans nos calculs sont groupées dans le tableau 4.1 avec l'indication des références correspondantes.

Tableau 4.1

ρ	$= 0,349 \times 10^{-8} \text{ cm} [7]$
λ	$= 4,60 \times 10^{-9} \text{ ergs } [7]$
φ	$= 1,89 \times 10^{-13} \text{ ergs } [7]$
r_o	$= 3,526 \times 10^{-8} \text{ cm} [7]$
s	$= 0,69 [7]$
M_+	$= 39,08 \times 1,6598 \times 10^{-24} \text{ g}$
M_-	$= 126,92 \times 1,6598 \times 10^{-24} \text{ g}$
M'_+	$= 1,0089 \times 1,6598 \times 10^{-24} \text{ pour H}$
M'_-	$= 2,0147 \times 1,6598 \times 10^{-24} \text{ pour D}$
e	$= 4,8022 \times 10^{-10} \text{ ues}$
c	$= 3 \times 10^{10} \text{ cm/s}$
ϵ_∞	$= 2,69 [7]$
η	$= 1,61 [64]$
ω_L	$= 2,546 \times 10^{13} \text{ rad/sec } [42]$
x_o	théorique pour l'ion H^- dans KI = 4,6
ω_o	expérimentale pour l'ion H^- dans KI = $383,9 \text{ cm}^{-1} [45]$
ω_o	expérimentale pour l'ion D^- dans KI = $278,6 \text{ cm}^{-1} [45]$
x_t	$= 0,7197 [42]$
$\frac{n_d}{V}$	$= 6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$
T	$= 4,3^\circ K$

Nous avons calculé les fonctions $K^{(E)}(x)$ et $K^{(A)}(x)$ pour l'intervalle de fréquence $0 < x < 1$, à $4,3^\circ\text{K}$, et pour les cas suivants :

1) Le centre U, constitué par un ion H^- , est d'abord considéré comme un simple défaut de masse dont la valeur vraie est égale à

$$\epsilon = 1 - \frac{M'_-}{M_-} = 0,99206 \quad ,$$

où M_- et M'_- sont respectivement la masse de l'ion d'iode et celle de l'ion d'hydrogène. Nous avons, d'autre part, utilisé la valeur calculée de la fréquence des modes localisés. Pour un modèle de défaut de masse simple, elle est donnée par l'équation (4.2.28a). Nous avons trouvé pour x_0 la valeur $x_0=4,6$. Les valeurs des constantes ρ et λ sont celles du cristal parfait, [7]. La concentration volumique en impuretés a été prise égale à $n_d/V = 1$.

Les variations, en fonction de la fréquence, des contributions respectives $K^{(A)}(x)$ et $K^{(E)}(x)$ de l'anharmonicité cubique et du moment électrique dipolaire du second ordre, à la bande satellite de haute fréquence, sont représentées sur les figures 19 et 20. Le tableau 4.2 contient les valeurs du rapport $K^{(A)}(x)/K^{(E)}(x)$, pour quelques valeurs de la fréquence. Il montre que la contribution de l'anharmonicité est prédominante au voisinage immédiat du pic central dû aux modes localisés ($x = 0$), mais devient rapidement, quand x croît, du même ordre de grandeur que celle du moment électrique dipolaire du second ordre.

Tableau 4.2

x	$K^{(A)}(x)/K^{(E)}(x)$	
	Défaut de masse simple	Défaut de masse effectif
0,05	327	9385
0,15	35,5	1007
0,25	12,5	350
0,35	6,2	173
0,45	3,7	101
0,55		
0,65	1,7	45
0,75	1,2	33
0,85	0,96	25
0,95	0,75	19

La variation, en fonction de la fréquence, du coefficient d'absorption total $K(x) = K^{(A)}(x) + K^{(E)}(x)$ dû aux deux mécanismes, est représentée sur la figure 21. Le spectre calculé reproduit assez bien la structure du spectre expérimental [54]. On y retrouve les principaux pics observés (Fig.24) avec des valeurs correctes pour leurs fréquences. Il existe cependant un désaccord entre les valeurs calculées et observées pour les intensités relatives de ces pics.

2) Nous avons pu améliorer ces résultats en utilisant un modèle phénoménologique de défaut de masse effectif, pour le centre U. Dans ce modèle, seules les variations de constantes de force au site de l'impureté $\{ \Delta \Phi_{\alpha\beta}(0,0) \}$ sont supposées non nulles. Nous n'avons pas besoin de les calculer explicitement. Nous déduisons simplement la valeur du défaut de masse effectif ϵ' à partir de la valeur expérimentale de la fréquence ω_0 des modes localisés, à l'aide de l'équation (4.2.28a). Nous avons trouvé la valeur $\epsilon' = 0,97902$ pour un centre U constitué par un ion H^- dans un cristal d'iodure de potassium.

La variation du coefficient d'absorption total $K(x)$ en fonction de la fréquence est représentée sur la figure 22. Les résultats concernant les fréquences des divers pics demeurent aussi bons que dans le cas du modèle de défaut de masse vrai (Fig.21). En même temps, le désaccord entre les valeurs théoriques et expérimentales des intensités relatives des divers pics est réduit de manière appréciable.

Les expressions (4.2.27a) et (4.2.27b) donnent, en principe, les valeurs absolues des coefficients d'absorption $K^{(E)}(x)$ et $K^{(A)}(x)$, si on connaît les valeurs des constantes de force anharmonique et celles du moment électrique dipolaire du second ordre du cristal perturbé.

Mais nous avons effectué les calculs précédents en utilisant les valeurs de ρ et λ relatives au cristal hôte parfait. Nous ne pouvons pas, de cette manière, obtenir des valeurs

absolues pour $K(x)$. Une comparaison plus précise du spectre calculé avec celui observé par Timusk, nous conduit à multiplier les valeurs théoriques de $K(x)$ par un coefficient de proportionnalité approprié dont la valeur est égale à 10. Comme $K(x)$ est proportionnel à λ^2 , nous obtenons même pour la constante λ du cristal perturbé une valeur égale à $\sqrt{10}$ fois celle du cristal hôte parfait.

Le spectre théorique ainsi obtenu est représenté par la courbe en créneaux de la figure 24. La courbe ^{continue} de la même figure représente le spectre observé par TIMUSK [54], à la température de l'hélium liquide et pour une concentration d'impuretés $n_d/V \approx 6.10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

3) Nous avons aussi calculé la structure de la bande satellite de haute fréquence due à un centre U constitué par un ion D^- . Ce dernier est représenté par un modèle de défaut de masse effectif dont la valeur ϵ' calculée est $\epsilon' = 0,95914$. Le spectre $K(x)$ calculé est représenté sur la figure 22. Il a exactement la même structure que celui du centre U constitué par un ion H^- (Fig.24), en parfait accord avec l'expérience [54].

4.3 Discussion.

La théorie des bandes d'absorption induites par les ions H^- et D^- dans les cristaux d'halogénures alcalino-terreux due à HAYES, JONES, MACDONALD, SENNETT et ELLIOTT [55] ne tient compte que du seul mécanisme de l'anharmonicité. Dans cette théorie, on suppose que l'impureté vibre dans un puits de potentiel anharmonique rigide et que le spectre continu de vibration du cristal perturbé est remplacé par celui du cristal hôte parfait. Dans cette approximation, les modes résonnants ne peuvent donc pas se montrer sur les bandes satellites.

Dans nos calculs des sections précédentes, les fonctions de Green $\{U\}$ du cristal perturbé ont été pratiquement remplacées par les fonctions de Green $\{g\}$ correspondantes du cristal

hôte parfait, mais ce n'était pas une approximation a priori, c'était simplement une conséquence de la symétrie particulière de la structure du chlorure de sodium.

Quoique les constantes de force anharmonique et les coefficients du moment électrique dipolaire du second ordre soient évalués de façon très approximative, nos résultats numériques sont bons et suggèrent que le mécanisme de couplage des phonons par anharmonicité est plus efficace que celui dû au moment électrique.

On peut donc considérer que la théorie générale est satisfaisante. De meilleurs résultats numériques seraient probablement obtenus si nous disposions de valeurs plus précises pour les coefficients d'anharmonicité et les coefficients du moment électrique dipolaire du second ordre. On peut évidemment considérer ces coefficients comme des paramètres et déterminer leurs valeurs en ajustant le spectre calculé au spectre observé. Mais, à moins qu'on néglige a priori la contribution du moment électrique dipolaire du second ordre par rapport à celle de l'anharmonicité, il y aura au moins trois paramètres à déterminer, ce qui rendrait l'opération d'optimisation plutôt stérile et ininstrutive.

Nous concluons ce chapitre en faisant remarquer que le formalisme utilisé ici peut être généralisé pour tenir compte des variations de constantes de force aux sites d'atomes autres que l'impureté elle-même et en particulier, aux sites des proches voisins de cette dernière.

CHAPITRE 5

CONCLUSION

Nous venons de présenter, dans ce mémoire, une théorie détaillée des bandes satellites des spectres d'absorption infrarouge de réseau induits par les centres U dans les cristaux d'halogénures alcalins. Cet effet optique n'a été que très récemment découvert par des expérimentateurs. Notre théorie a pu en donner une interprétation quantitative satisfaisante. Nous avons, d'autre part, proposé une théorie générale de l'effet Raman du premier ordre des cristaux dopés dont certains résultats globaux ont été vérifiés par l'unique série d'expériences réalisées à ce jour. D'autres résultats quantitatifs et détaillés prévus par la théorie offrent dès maintenant aux expérimentateurs un champ d'investigation qui pourrait s'avérer très fructueux. En effet, l'étude par la diffusion Raman des propriétés vibrationnelles des cristaux contenant des défauts n'est actuellement qu'à ses débuts. Elle pourrait bientôt connaître un développement rapide dont l'utilisation des lasers est un des stimulants.

Pendant de longues années, les études théoriques des effets des défauts et du désordre sur les propriétés vibrationnelles des cristaux ont été marquées par leur caractère formel et le manque de relation étroite avec l'expérience. Cela provenait des difficultés de calcul numérique inhérentes à toute interprétation quantitative détaillée d'un effet spécifique. Certes, les méthodes de la théorie des groupes ont été et sont encore très utiles pour l'interprétation des spectres d'absorption et de diffusion des cristaux. Elles ne suffisent cependant pas pour rendre compte des structures fines observées. Une description détaillée de ces spectres peut maintenant être donnée, et c'est ce que nous avons fait dans la présente étude, en combinant les

méthodes de la théorie des groupes, qui simplifient les calculs analytiques, et les méthodes de calcul numérique automatique basées sur des modèles réalistes de cristaux hôtes et de défauts. De nouveaux progrès sont possibles dans cette voie ; ils permettront de rendre compte de plusieurs résultats expérimentaux obtenus récemment. Avec le concours de nouvelles expériences, on atteindra ainsi une connaissance plus profonde des effets vibrationnels des défauts et du désordre dans les cristaux.

APPENDICE A

PROPRIETES DE SYMETRIE DU TENSEUR DE POLARISABILITE, DU MOMENT ELECTRIQUE DIPOLAIRE ET DES CONSTANTES DE FORCE ANHARMONIQUE CUBIQUE

Considérons le tenseur de polarisabilité $P_{\alpha\gamma}$. Pour ne pas restreindre la généralité du raisonnement, nous supposons, jusqu'à nouvel ordre, que le tenseur $P_{\alpha\gamma}$ n'est pas nécessairement symétrique en α et γ . Son développement en série de Taylor s'écrit

$$\begin{aligned}
 P_{\alpha\gamma} &= P_{\alpha\gamma}^{(0)} + \sum_{l\kappa\mu} P_{\alpha\gamma, \mu}^{(l\kappa)} u_{\mu}^{(l\kappa)} + \\
 &+ \frac{1}{2} \sum_{l\kappa\mu, l'\kappa'\nu} P_{\alpha\gamma, \mu\nu}^{(l\kappa, l'\kappa')} u_{\mu}^{(l\kappa)} u_{\nu}^{(l'\kappa')} + \dots
 \end{aligned}
 \tag{A.1}$$

Les coefficients de ce développement sont définis par

$$P_{\alpha\gamma}^{(0)} = P_{\alpha\gamma} \Big|_0, \tag{A.2a}$$

$$P_{\alpha\gamma, \mu}^{(l\kappa)} = \frac{\partial P_{\alpha\gamma}}{\partial u_{\mu}^{(l\kappa)}} \Big|_0, \tag{A.2b}$$

$$P_{\alpha\gamma, \mu\nu}^{(l\kappa, l'\kappa')} = \frac{\partial^2 P_{\alpha\gamma}}{\partial u_{\mu}^{(l\kappa)} \partial u_{\nu}^{(l'\kappa')}} \Big|_0. \tag{A.2c}$$

L'indice o indique que les quantités correspondantes doivent être évaluées pour la configuration d'équilibre.

Soit S une opération qui amène le cristal sur lui-même, en laissant fixe le site de l'atome d'impureté. Elle est décrite par une matrice réelle $\underline{S}$ dont les éléments satisfont aux relations d'orthonormalité suivantes :

$$\sum_{\nu} S_{\nu\mu} S_{\nu\tau} = \sum_{\nu} S_{\mu\nu} S_{\tau\nu} = \delta_{\mu\tau} \quad (A.3)$$

Dans une telle opération, la polarisabilité se transforme, par définition, comme un tenseur du second rang, c'est-à-dire qu'on a

$$P_{\alpha\beta}(\underline{S} \underline{R}(\ell_1^{n_1}), \underline{S} \underline{R}(\ell_2^{n_2}), \dots) = \sum_{\mu\nu} S_{\alpha\mu} S_{\beta\nu} P_{\mu\nu}(\underline{R}(\ell_1^{n_1}), \underline{R}(\ell_2^{n_2}), \dots), \quad (A.4)$$

où $\underline{R}(\ell n)$ repère la position instantanée de l'ion (ℓn) ,

$$\underline{R}(\ell n) = \underline{x}(\ell n) + \underline{u}(\ell n) \quad (A.5)$$

et

$$\underline{S} \underline{R}(\ell n) = \underline{S} \underline{x}(\ell n) + \underline{S} \underline{u}(\ell n) \quad (A.6)$$

Comme les configurations atomiques décrites respectivement par les ensembles de vecteurs $\{\underline{S} \underline{x}(\ell_1^{n_1}), \underline{S} \underline{x}(\ell_2^{n_2}), \dots\}$ et $\{\underline{x}(\ell_1^{n_1}), \underline{x}(\ell_2^{n_2}), \dots\}$ sont équivalentes, nous pouvons développer les deux membres de l'équation (A.4) suivant les puissances des déplacements ioniques ,

$$\begin{aligned}
& P_{\alpha\beta}^{(o)}(\underline{x}(\ell_1^{n_1}), \underline{x}(\ell_2^{n_2}), \dots) + \sum_{\ell_1^{n_1} \gamma_1} P_{\alpha\beta, \gamma_1}(\ell_1^{n_1}) (\underline{S} \underline{u}(\ell_1^{n_1})_{\gamma_1} + \dots \\
& = \sum_{\mu\nu} S_{\alpha\mu} S_{\beta\nu} \left[P_{\alpha\beta}^{(o)}(\underline{x}(\ell_1^{n_1}), \underline{x}(\ell_2^{n_2}), \dots) + \sum_{\ell_1^{n_1} \alpha_1} P_{\alpha\beta, \gamma_1}(\ell_1^{n_1}) u_{\gamma_1}(\ell_1^{n_1}) + \dots \right]
\end{aligned}
\tag{A.7}$$

Les mêmes coefficients apparaissent aux deux membres de cette équation car les développements en série sont effectués au voisinage de configurations équivalentes. En égalant les coefficients des termes de mêmes puissances qui figurent aux deux membres de cette équation, nous obtenons le système de relations suivantes :

$$P_{\alpha\beta}^{(o)}(\underline{x}(\ell_1^{n_1}), \underline{x}(\ell_2^{n_2}), \dots) = \sum_{\mu\nu} S_{\alpha\mu} S_{\beta\nu} P_{\mu\nu}^{(o)}(\underline{x}(\ell_1^{n_1}), \underline{x}(\ell_2^{n_2}), \dots),
\tag{A.8a}$$

$$\sum_{\delta_1} P_{\alpha\beta, \delta_1}(\ell_1^{n_1}) S_{\delta_1 \gamma_1} = \sum_{\mu\nu} S_{\alpha\mu} S_{\beta\nu} P_{\mu\nu, \gamma_1}(\ell_1^{n_1}).
\tag{A.8b}$$

Ces relations peuvent aussi s'écrire, d'après (A.3),

$$P_{\alpha\beta}^{(o)}(\underline{x}(\ell_1^{n_1}), \underline{x}(\ell_2^{n_2}), \dots) = \sum_{\mu\nu} S_{\alpha\mu} S_{\beta\nu} P_{\mu\nu}^{(o)}(\underline{x}(\ell_1^{n_1}), \underline{x}(\ell_2^{n_2}), \dots),
\tag{A.9a}$$

$$P_{\alpha\beta, \gamma_1}(\ell_1^{n_1}) = \sum_{\mu\nu \delta_1} S_{\alpha\mu} S_{\beta\nu} S_{\gamma_1 \delta_1} P_{\mu\nu, \delta_1}(\ell_1^{n_1}).
\tag{A.9b}$$

Ces équations montrent que, dans l'opération décrite par la matrice S , les coefficients $P_{\alpha\beta}^{(0)}$, $P_{\alpha\beta,\mu}^{(1n)}$, ... se transforment respectivement suivant les composantes de tenseurs de second rang, de troisième rang, ...

Dans un réseau de NaCl, l'ion d'impureté substitutionnel, qu'il soit positif ou négatif, est toujours situé à un site de symétrie O_h . Ce groupe comporte, en particulier, une inversion dont le centre est constitué par le site de l'impureté (que nous supposons coïncider avec l'origine des axes de coordonnées). Il comprend, en outre, des rotations de $2\pi/3$ autour de l'axe (1,1,1). Le tenseur $P_{\alpha\beta}^{(0)}$ est donc diagonal et isotrope, c'est-à-dire

$$P_{\alpha\beta}^{(0)} = \delta_{\alpha\beta} P^{(0)} . \quad (A.10)$$

Rangeons, de manière symbolique, les composantes d'un tenseur du troisième rang, suivant ce schéma

xxx	xyx	xxz	yxx	yxy	yxz	zxx	zxy	zxz
xyx	xyy	xyz	yyx	yyy	yyz	zyx	zyy	zyz
xzx	xzy	xzz	yzx	yzy	yzz	zzx	zzy	zzz

(A.11)

A cause de la symétrie d'inversion par rapport à l'origine, toutes les composantes du tenseur $P_{\alpha\beta,\mu}^{(00)}$ sont nulles.

D'autre part, la forme du tenseur $P_{\alpha\beta,\mu}^{(1n)}$ est déterminée par les opérations de symétrie qui amènent le cristal sur lui-même, en laissant fixes à la fois l'origine $(1n)=(00)$ et le site $(1n) = (1n)$. Parmi ces opérations, figurent des réflexions par rapport aux plans xz et xy, et des rotations

d'angle $\pi/2$ autour de l'axe Ox . Le tenseur $P_{\alpha\beta,\mu}^{(1n)}$ a donc la forme

$$P_{\alpha\beta,\mu}^{(1n)} = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 & 0 & d & 0 & 0 & 0 & d \\ 0 & b & 0 & c & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & b & 0 & 0 & 0 & c & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (A.12)$$

Les formes des tenseurs $P_{\alpha\beta,\mu}^{(2n)}$ et $P_{\alpha\beta,\mu}^{(3n)}$ peuvent être déduites de celle du tenseur $P_{\alpha\beta,\mu}^{(1n)}$, respectivement par une rotation du cristal d'angle $\pi/2$ autour de l'axe Oz , et une rotation d'angle $-\pi/2$ autour de l'axe Oy .

La symétrie d'inversion entraîne, quels que soient α , β et μ , la relation

$$P_{\alpha\beta,\mu}^{(\bar{l}n)} = -P_{\alpha\beta,\mu}^{(ln)}, \quad l = 1, 2, 3. \quad (A.13)$$

On obtient d'autres restrictions sur la forme de ces tenseurs en écrivant la condition que la polarisabilité ne doit pas varier, quand on soumet le cristal à une translation ou à une rotation rigide.

Une translation rigide du cristal suivant un vecteur $\underline{d}$ s'obtient en égalant tous les déplacements ioniques du développement (A.1) au vecteur $\underline{d}$. On doit donc avoir

$$0 = \sum_{ln\mu} P_{c\gamma,\mu}^{(ln)} d_\mu + \dots \quad (A.14)$$

Le vecteur $\underline{d}$ étant arbitraire, cette équation ne peut être satisfaite que si

$$\sum_{ln\mu} P_{\alpha\beta,\mu}^{(ln)} = 0 \quad (A.15)$$

Soumettons maintenant le cristal à une rotation infinitésimale rigide, en déplaçant ses ions suivant la relation

$$u_{\mu}(\ell n) = \sum_{\nu} \omega_{\mu\nu} x_{\nu}(\ell n) , \quad (A.16)$$

où $\{\omega_{\mu\nu}\}$ désignent les éléments d'une matrice antisymétrique infinitésimale ,

$$\omega_{\mu\nu} = -\omega_{\nu\mu} . \quad (A.17)$$

L'expression de $P_{\alpha\beta}$, limitée aux termes linéaires en $\omega_{\mu\nu}$, a maintenant la forme

$$P_{\alpha\beta} = P_{\alpha\beta}^{(0)} + \sum_{\ell n \mu} \sum_{\nu} P_{\alpha\beta, \mu}(\ell n) \omega_{\mu\nu} x_{\nu}(\ell n) . \quad (A.18)$$

D'autre part, dans une rotation infinitésimale caractérisée par la matrice $\|\omega_{\mu\nu}\|$, les composantes du tenseur du second rang $P_{\alpha\beta}$ se transforment suivant

$$P_{\alpha\beta} = \sum_{\mu\nu} (\delta_{\alpha\mu} + \omega_{\alpha\mu}) (\delta_{\beta\nu} + \omega_{\beta\nu}) P_{\mu\nu}^{(0)} \quad (A.19)$$

La comparaison de (A.18) et (A.19) entraîne l'équation

$$\sum_{\ell n} \sum_{\mu\nu} P_{\alpha\beta, \mu}(\ell n) \omega_{\mu\nu} x_{\nu}(\ell n) = \sum_{\mu\nu} \delta_{\beta\mu} \omega_{\mu\nu} P_{\alpha\nu}^{(0)} - \delta_{\alpha\nu} \omega_{\mu\nu} P_{\mu\beta}^{(0)} , \quad (A.20)$$

L'équation (A.20) doit être satisfaite pour une matrice de rotation $\|\omega_{\mu\nu}\|$ quelconque. Nous avons donc

$$\sum_{\ell n} \{ P_{\alpha\beta,\mu}(\ell n) x_{\nu}(\ell n) - P_{\alpha\beta,\nu}(\ell n) x_{\mu}(\ell n) \} =$$

$$= \delta_{\beta\mu} P_{\alpha\nu}^{(0)} - \delta_{\beta\nu} P_{\alpha\mu}^{(0)} - \delta_{\alpha\nu} P_{\beta\mu}^{(0)} + \delta_{\alpha\mu} P_{\beta\nu}^{(0)} .$$

(A.21)

Le second membre de cette équation est nul, d'après (A.10).
Par conséquent,

$$\sum_{\ell n} \{ P_{\alpha\beta,\mu}(\ell n) x_{\nu}(\ell n) - P_{\alpha\beta,\nu}(\ell n) x_{\mu}(\ell n) \} = 0 .$$

(A.22)

Si on y effectue explicitement la sommation en (ℓn) sur les six proches voisins de l'impureté, en se servant des formes précédemment déduites des tenseurs $P_{\alpha\beta,\mu}(\ell n)$, cette équation aboutit à la condition

$$d = b .$$

(A.23)

Nous obtenons finalement pour les tenseurs $P_{\alpha\beta,\mu}(\ell n)$ les formes suivantes :

$$P_{\alpha\beta,\mu}(\ell n) =$$

a	0	0	0	b	0	0	0	b
0	b	0	c	0	0	0	0	0
0	0	b	0	0	0	c	0	0
0	c	0	b	0	0	0	0	0
b	0	0	0	a	0	0	0	b
0	0	0	0	0	b	0	c	0

$$P_{\alpha\beta,\mu}(3n) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & c & 0 & 0 & 0 & b & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c & 0 & b & 0 \\ b & 0 & 0 & 0 & b & 0 & 0 & 0 & a \end{pmatrix},$$

(A.24)

$$P_{\alpha\beta,\mu}(\bar{1}n) = -P_{\alpha\beta,\mu}(\bar{1}n), \quad \bar{1} = 1, 2, 3.$$

On peut vérifier que ces tenseurs satisfont à la condition (A.15).

Comme nous l'avons mentionné au début de cet appendice, nous n'avons, jusqu'ici, supposé aucune propriété de symétrie de nature physique, pour les tenseurs du troisième rang $\{P_{\alpha\beta,\mu}(\bar{1})\}$. Par conséquent, les résultats illustrés par (A.24) représentent la forme d'un ensemble quelconque de tenseurs du troisième rang associés à un atome situé à un site de symétrie O_h et à chacun de ses six proches voisins. En particulier, les constantes de force anharmonique $\{\Phi_{\alpha\beta\gamma}(0,0,\bar{1})\}$ et les coefficients du moment électrique dipolaire du second ordre $\{M_{\mu,\alpha\beta}(0,\bar{1})\}$ forment de tels ensembles de tenseurs. En effet, les développements en série de Taylor, de l'énergie potentielle et du moment électrique dipolaire M du cristal, sont donnés par

$$\begin{aligned} \Phi = & \Phi^{(0)} + \sum_{\bar{1}\bar{n}\alpha} \Phi_{\alpha}(\bar{1}\bar{n}) u_{\alpha}(\bar{1}\bar{n}) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\bar{1}\bar{n}\alpha \\ \bar{1}'\bar{n}'\beta}} \Phi_{\alpha\beta}(\bar{1}\bar{n}, \bar{1}'\bar{n}') u_{\alpha}(\bar{1}\bar{n}) u_{\beta}(\bar{1}'\bar{n}') \\ & + \frac{1}{6} \sum_{\substack{\bar{1}\bar{n}\alpha \\ \bar{1}'\bar{n}'\beta \\ \bar{1}''\bar{n}''\gamma}} \Phi_{\alpha\beta\gamma}(\bar{1}\bar{n}, \bar{1}'\bar{n}', \bar{1}''\bar{n}'') u_{\alpha}(\bar{1}\bar{n}) u_{\beta}(\bar{1}'\bar{n}') u_{\gamma}(\bar{1}''\bar{n}'') + \dots ; \end{aligned}$$

(A.25a)

$$M_{\mu} = M_{\mu}^{(0)} + \sum_{l\kappa\alpha} M_{\mu,\alpha}(l\kappa) u_{\alpha}(l\kappa) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{l\kappa\alpha \\ l'\kappa'\beta}} M_{\mu,\alpha\beta}(l\kappa, l'\kappa') u_{\alpha}(l\kappa) u_{\beta}(l'\kappa') + \dots \quad (\text{A.25b})$$

avec

$$\Phi_{\alpha\beta\gamma}(l\kappa, l'\kappa', l''\kappa'') = \left. \frac{\partial^3 \Phi}{\partial u_{\alpha}(l\kappa) \partial u_{\beta}(l'\kappa') \partial u_{\gamma}(l''\kappa'')} \right|_0 \quad (\text{A.25c})$$

$$M_{\mu,\alpha\beta}(l\kappa, l'\kappa') = \left. \frac{\partial^2 M_{\mu}}{\partial u_{\alpha}(l\kappa) \partial u_{\beta}(l'\kappa')} \right|_0 \quad (\text{A.25d})$$

On peut écrire pour les coefficients $\{\Phi_{\alpha\beta\gamma}(l\kappa, l'\kappa', l''\kappa'')\}$ et $\{M_{\mu,\alpha\beta}(l\kappa, l'\kappa'')\}$ des relations analogues à (A.4) jusqu'à (A.9b). On peut ainsi montrer que ces coefficients se transforment dans une opération décrite par la matrice $\underline{S}$, suivant les composantes de tenseurs du troisième rang.

D'après l'expression (A.25c), les coefficients $\{\Phi_{\alpha\beta\gamma}(l\kappa, l'\kappa', l''\kappa'')\}$ sont complètement symétriques par rapport aux indices triples $(l\kappa\alpha)$, $(l'\kappa'\beta)$ et $(l''\kappa''\gamma)$. De même, d'après (A.25d), les coefficients $\{M_{\mu,\alpha\beta}(l\kappa, l'\kappa')\}$ sont symétriques par rapport à $(l\kappa\alpha)$ et $(l'\kappa'\beta)$.

Tenons maintenant compte des propriétés de symétrie de nature physique de chaque ensemble de tenseurs $\{P_{\alpha\beta,\mu}(l)\}$ $\{\Phi_{\alpha\beta\gamma}(0,0,l)\}$ et $\{M_{\mu,\alpha\beta}(0,l)\}$.

Nous avons montré, dans le texte (voir la discussion qui suit (3.1.3b)), que le tenseur $P_{\alpha\beta,\mu}(l)$ est symétrique en α et β . Cette propriété conduit simplement à la condition (A.23) et n'entraîne donc aucune simplification de la forme

(A.24) des tenseurs de polarisabilité $\{ P_{\alpha\beta,\mu}(\ell) \}$.

D'un autre côté, nous avons montré dans le texte (voir 4.2.3) et la discussion qui suit (4.2.20)) que les tenseurs $\{ \Phi_{\alpha\beta\gamma}(0,0,\ell) \}$ et $\{ M_{\alpha,\beta\gamma}(0,\ell) \}$ sont symétriques en β et γ , si l'on suppose que l'anharmonicité et le moment électrique dipolaire sont dûs à des forces centrales seulement. Cette propriété de symétrie entraîne la condition

$$b = c \quad . \quad (A.26)$$

Les tenseurs $\{ \Phi_{\alpha\beta\gamma}(0,0,\ell) \}$ et $\{ M_{\mu,\alpha\beta}(0,\ell) \}$ possèdent donc seulement deux éléments indépendants. Par conséquent, ces tenseurs ont la même forme que (A.24) mais où c doit être remplacé par b .

A partir de l'équation (A.4), nous pouvons déduire une relation utile qui donne le nombre d'éléments indépendants non nuls du tenseur $P_{\alpha\beta,\mu}(\ell\kappa)$, nombre qui est régi par la symétrie et la structure du cristal. Si on restreint les opérations du groupe ponctuel dont les matrices représentatives figurent dans (A.4) à celles qui laissent fixes à la fois le site de l'impureté et le site $(\ell\kappa)$, l'équation (A.4) prend la forme

$$P_{\alpha\beta,\mu}(\ell\kappa) = \sum_{\gamma\delta\nu} R_{\alpha\gamma} R_{\beta\delta} R_{\mu\nu} P_{\gamma\delta,\nu}(\ell\kappa) \quad . \quad (A.27a)$$

Dans cette équation, la matrice R est une matrice réelle, orthogonale, de dimensions 3×3 , représentant l'une des opérations du groupe cristallographique ponctuel qui, appliquées au site de l'impureté, amènent le cristal sur lui-même en gardant en même temps le site $(\ell\kappa)$ fixe. Nous appelons ce groupe groupe de $(\ell\kappa)$, et le désignerons par $\mathcal{G}(\ell\kappa)$.

Puisque $P_{\alpha\beta,\mu}(\lambda)$ est symétrique en α et β , nous pouvons aussi écrire l'équation (A.27a)

$$P_{\beta\alpha,\mu}(\lambda) = \sum_{\gamma\delta\nu} R_{\beta\gamma} R_{\alpha\delta} R_{\mu\nu} P_{\gamma\delta,\nu}(\lambda). \quad (\text{A.27b})$$

Les premiers membres de (A.27a) et (A.27b) sont cependant identiques. En prenant la moitié de la somme de (A.27a) et (A.27b), nous obtenons

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} (P_{\alpha\beta,\mu}(\lambda) + P_{\beta\alpha,\mu}(\lambda)) \\ &= \sum_{\gamma\delta\nu} \Delta_{\alpha\beta\mu;\gamma\delta\nu}(\tilde{R}) \frac{1}{2} (P_{\gamma\delta,\nu}(\lambda) + P_{\delta\gamma,\nu}(\lambda)) , \end{aligned} \quad (\text{A.28})$$

où

$$\Delta_{\alpha\beta\mu;\gamma\delta\nu}(\tilde{R}) = \frac{1}{2} (R_{\alpha\gamma} R_{\beta\delta} R_{\mu\nu} + R_{\beta\gamma} R_{\alpha\delta} R_{\mu\nu}) . \quad (\text{A.29})$$

Les éléments de la matrice $\Delta(\tilde{R})$ possèdent les propriétés de symétrie suivantes :

$$\begin{aligned} \Delta_{\alpha\beta\mu;\gamma\delta\nu}(\tilde{R}) &= \Delta_{\beta\alpha\mu;\gamma\delta\nu}(\tilde{R}) \\ &= \Delta_{\alpha\beta\mu;\delta\gamma\nu}(\tilde{R}) \\ &= \Delta_{\beta\alpha\mu;\delta\gamma\nu}(\tilde{R}) , \end{aligned} \quad (\text{A.30})$$

que nous avons utilisées pour écrire le second membre de (A.28). Par conséquent, chacun des indices triples $(\alpha\beta\mu)$ et $(\gamma\delta\nu)$ ne prend que 18 valeurs distinctes, au lieu de 27.

Il est facile de montrer que le système de matrices $\{\underline{\Delta}(\underline{R})\}$ constitue une représentation du groupe $\mathcal{G}(\mathcal{U})$. En effet, si $\underline{T}$ désigne une autre opération du groupe, nous avons

$$\begin{aligned}
 & \sum_{\alpha\beta\mu} \Delta_{\rho\sigma\tau;\alpha\beta\mu}(\underline{T}) \Delta_{\alpha\beta\mu;\gamma\delta\nu}(\underline{R}) \\
 &= \frac{1}{4} \sum_{\alpha\beta\mu} \{T_{\rho\alpha}T_{\sigma\beta}T_{\tau\mu} + T_{\sigma\alpha}T_{\rho\beta}T_{\tau\mu}\} \times \{R_{\alpha\gamma}R_{\beta\delta}R_{\mu\nu} + R_{\beta\gamma}R_{\alpha\delta}R_{\mu\nu}\} \\
 &= \frac{1}{4} \{ (\underline{TR})_{\rho\gamma}(\underline{TR})_{\sigma\delta}(\underline{TR})_{\tau\nu} + (\underline{TR})_{\rho\delta}(\underline{TR})_{\sigma\gamma}(\underline{TR})_{\tau\nu} \\
 &+ (\underline{TR})_{\sigma\gamma}(\underline{TR})_{\rho\delta}(\underline{TR})_{\tau\nu} + (\underline{TR})_{\sigma\delta}(\underline{TR})_{\rho\gamma}(\underline{TR})_{\tau\nu} \} \\
 &= \Delta_{\rho\sigma\tau;\gamma\delta\nu}(\underline{TR})
 \end{aligned}$$

(A.31)

Nous voyons, d'après (A.28), que l'application de la matrice $\underline{\Delta}(\underline{R})$ au "vecteur" $\hat{\underline{P}}(\mathcal{U})$, dont les composantes sont égales à $\frac{1}{2} \{ P_{\alpha\beta,\mu}(\mathcal{U}) + P_{\beta\alpha,\mu}(\mathcal{U}) \}$, redonne le vecteur $\hat{\underline{P}}(\mathcal{U})$, pour chaque opération $\underline{R}$ du groupe $\mathcal{G}(\mathcal{U})$. Le vecteur $\hat{\underline{P}}(\mathcal{U})$ est donc un vecteur invariant du groupe de matrices $\{\underline{\Delta}(\underline{R})\}$. Autrement dit, c'est un vecteur qui se transforme suivant la représentation irréductible identique du groupe $\mathcal{G}(\mathcal{U})$. Le nombre d'éléments indépendants non nuls de ce tenseur symétrisé est donc égal au nombre de fois la représentation identique est contenue dans la représentation constituée par les $\{\underline{\Delta}(\underline{R})\}$. Ce nombre est donné par le théorème d'orthonormalité des caractères

$$N = \frac{1}{g} \sum_{R \in \mathcal{G}(\mathcal{U})} X_{\text{tot}}(R) \quad , \quad (A.32)$$

où $X_{\text{tot}}(R)$ est le caractère de l'opération R dans la représentation de $\mathcal{G}(\text{In})$ définie par les $\{\underline{\Delta}(\underline{R})\}$. Nous avons utilisé le fait que les caractères de la représentation irréductible identique du groupe $\mathcal{G}(\text{In})$ sont tous égaux à 1. On obtient le caractère $X_{\text{tot}}(R)$ en prenant la trace de la matrice $\underline{\Delta}(\underline{R})$

$$X_{\text{tot}}(R) = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta\mu} \{R_{\alpha\alpha}R_{\beta\beta}R_{\mu\mu} + R_{\beta\alpha}R_{\alpha\beta}R_{\mu\mu}\} = \frac{1}{2} \{X^3(R) + X(R^2) X(R)\}, \quad (\text{A.33})$$

avec

$$X(R) = \sum_{\alpha} R_{\alpha\alpha} = \text{Tr } \underline{R}. \quad (\text{A.34})$$

En combinant (1.32) et (A.33), nous obtenons finalement

$$N = \frac{1}{g} \sum_{R \in \mathcal{G}(\text{In})} \frac{1}{2} \{X^3(R) + X(R^2) X(R)\}. \quad (\text{A.35})$$

Dans le problème physique étudié dans la section 3.2 de ce mémoire, l'ion d'impureté occupe un site du réseau d'un cristal d'halogénure alcalin et l'ion (In) est un de ses six proches voisins. Le groupe $\mathcal{G}(\text{In})$ est donc le groupe ponctuel C_{4v} , d'ordre 8. Les opérations de ce groupe et les caractères qui leur sont associés sont donnés par le tableau suivant :

R	E	C_4^2	$2C_4$	$2JC_4^2$	$2JC_2$
R^2	E	E	$2C_4^2$	E	E
$X(R)$	3	-1	1	1	1
$X(R^2)$	3	3	-1	3	3
$X_{\text{tot}}(R)$	18	-2	0	2	2

Nous trouvons, par conséquent ,

$$N = \frac{1}{8} [18-2 + 2,0 + 2,2 + 2,2] = 3 \quad . \quad (A.36)$$

Ce nombre est en accord avec le résultat obtenu par application directe de l'équation (A.27a).

Nous voudrions faire ici deux remarques. Premièrement, il est évident que le résultat (A.35) ne nous permet pas de préciser quels sont les éléments indépendants de $P_{\alpha\beta,\mu}(\ell_k)$. Il nous fait connaître seulement leur nombre. Il constitue cependant un moyen très utile pour la vérification des résultats de la détermination de ces éléments à partir de l'équation (A.27a). Deuxièmement, si on tient compte aussi des conditions d'invariance et des propriétés de transformation du cristal dans les translations et rotations rigides infinitésimales, il arrive que le nombre d'éléments indépendants non nuls du tenseur $P_{\alpha\beta,\mu}(\ell_k)$ soit effectivement plus petit que celui prédit par la relation (A.35).

Nous allons maintenant déterminer les formes des tenseurs $P_{\alpha\beta,\mu}(\ell_k)$ pour un cristal de la structure du diamant. Nous décrivons le réseau cristallin du diamant par le vecteur de position

$$\begin{aligned} \tilde{x}(\ell) &= \ell_1 \tilde{a}_1 + \ell_2 \tilde{a}_2 + \ell_3 \tilde{a}_3 \\ \tilde{a}_1 &= \left(0, \frac{L}{2}, \frac{L}{2} \right) \\ \tilde{a}_2 &= \left(\frac{L}{2}, 0, \frac{L}{2} \right) \\ \tilde{a}_3 &= \left(\frac{L}{2}, \frac{L}{2}, 0 \right) \\ \tilde{x}(01) &= \left(0, 0, 0 \right) \\ \tilde{x}(02) &= \left(\frac{L}{4}, \frac{L}{4}, \frac{L}{4} \right) \end{aligned} \quad (A.37)$$

où L désigne le côté d'un cube unité.

a) L'invariance du réseau dans un déplacement suivant un quelconque de ses vecteurs de translation périodiques, entraîne la relation

$$P_{\alpha\beta,\mu}(\ell\kappa) = P_{\alpha\beta,\mu}(0\kappa) \quad . \quad (A.38)$$

b) Les deux sous-réseaux peuvent être permutés à l'aide d'une inversion par rapport à l'origine suivie d'une translation de vecteur $(L/4, L/4, L/4)$. Nous avons donc

$$P_{\alpha\beta,\mu}(01) = - P_{\alpha\beta,\mu}(02) \quad . \quad (A.39)$$

c) Le groupe ponctuel T_d du réseau cristallin du diamant comprend des rotations d'angle π autour de chaque axe de coordonnées et des rotations d'angle $2\pi/3$ autour de l'axe $\langle 111 \rangle$. Par conséquent, le tenseur $P_{\alpha\beta,\mu}(01)$ a la forme

$$P_{\alpha\beta,\mu}(01) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & a & 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & b & 0 & 0 & 0 & a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 & b & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad . \quad (A.40)$$

d) Si nous tenons compte de la symétrie de $P_{\alpha\beta,\mu}(01)$ par rapport à α et β , nous obtenons la condition

$$a = b \quad .$$

Finalement, $P_{\alpha\beta,\mu}(01)$ a la forme suivante pour un réseau cristallin de la structure du diamant :

$$\begin{array}{ccccccc}
 & & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & a & 0 & a & 0 \\
 P_{\alpha\beta,\mu}^{(01)} = & 0 & 0 & a & 0 & 0 & 0 & a & 0 & 0 & \\
 & 0 & a & 0 & a & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & .
 \end{array} \tag{A.41}$$

APPENDICE B

La matrice $\underline{\underline{A}} = \underline{\underline{g}} \underline{\underline{\delta l}}$ est une matrice de dimensions $3n \times 3n$ dont les éléments $A_{\alpha\beta}^{(ll')}$ sont repérés par les sites des atomes de l'espace de $\underline{\underline{\delta l}}$. [Pour une raison de simplicité, nous remplaçons l'indice de site double $(l\kappa)$ par un indice simple (l)]. Elle n'est pas symétrique. Par conséquent, en considérant le problème des valeurs propres de la matrice $\underline{\underline{A}}$, nous devons introduire un système de vecteurs propres à droite et un système distinct de vecteurs propres à gauche :

$$\sum_{l'\beta} A_{\alpha\beta}^{(ll')} \psi_{\beta}^{(\sigma i)}(l') = \lambda_{\sigma} \psi_{\alpha}^{(\sigma i)}(l) \quad (\text{B.1a})$$

$$\sum_{l\alpha} \zeta_{\alpha}^{(\sigma i)}(l) A_{\alpha\beta}^{(ll')} = \lambda_{\sigma} \zeta_{\beta}^{(\sigma i)}(l') \quad (\text{B.1b})$$

La matrice $\underline{\underline{A}}$ étant de dimensions $3n \times 3n$, a donc $3n$ valeurs propres auxquelles correspondent $3n$ vecteurs propres. Certaines des valeurs propres peuvent être égales. Nous avons utilisé l'indice σ pour repérer les valeurs propres distinctes. L'indice i ($= 1, 2, \dots, f_{\sigma}$) sert donc à différencier les f_{σ} vecteurs propres linéairement indépendants qui correspondent à la même valeur propre λ_{σ} . L'apparition des mêmes valeurs propres aux seconds membres des équations (B.1) est une conséquence du fait que le déterminant d'une matrice est égal à celui de sa transposée.

Les équations (B.1) ne définissent les vecteurs colonnes (de dimension $3n$) $\psi_{\beta}^{(\sigma i)}$ et $\zeta_{\alpha}^{(\sigma i)}$ qu'à un facteur multiplicatif près. Nous pouvons éliminer cette indétermination de la manière suivante. Sans restreindre la généralité, nous pouvons imposer aux vecteurs $\{\psi_{\beta}^{(\sigma i)}\}$ la condition de normalisation

$$\sum_{\ell\alpha} \psi_{\alpha}^{(\sigma i)*}(\ell) \psi_{\alpha}^{(\sigma i)}(\ell) = 1 ,$$

(B.2a)

où nous avons tenu compte du fait que les vecteurs $\{\psi_{\alpha}^{(\sigma i)}\}$ sont, en général, complexes. Sans restreindre la généralité, nous pouvons aussi supposer que les f_{σ} vecteurs propres associés à la valeur propre λ_{σ} sont orthogonaux,

$$\sum_{\ell\alpha} \psi_{\alpha}^{(\sigma i)*}(\ell) \psi_{\alpha}^{(\sigma j)}(\ell) = 0 \quad (i \neq j) ,$$

(B.2b)

Cette condition peut toujours être réalisée, par exemple par la méthode de Gram-Schmidt. En combinant (B.2a) et (B.2b), nous voyons que les vecteurs propres associés à une valeur propre distincte donnée λ_{σ} sont orthonormés suivant

$$\sum_{\ell\alpha} \psi_{\alpha}^{(\sigma i)*}(\ell) \psi_{\alpha}^{(\sigma j)}(\ell) = \delta_{ij} .$$

(B.3)

Multiplions, d'une part, par la gauche, l'équation (B.1a), par $\zeta_{\alpha}^{(\sigma'j)}(\ell)$, puis effectuons la sommation sur $(\ell\alpha)$. Multiplions, d'autre part, par la droite, l'équation (B.1b) par $\psi_{\beta}^{(\sigma'j)}(\ell')$, puis sommons sur $(\ell'\beta)$. Après réarrangement, nous obtenons la paire d'équations

$$\begin{aligned} \sum_{\ell\ell'} \sum_{\alpha\beta} \zeta_{\alpha}^{(\sigma'j)}(\ell) A_{\alpha\beta}(\ell\ell') \psi_{\beta}^{(\sigma i)}(\ell') &= \lambda_{\sigma} \sum_{\ell\alpha} \zeta_{\alpha}^{(\sigma'j)}(\ell) \psi_{\alpha}^{(\sigma i)}(\ell) , \\ \sum_{\ell\ell'} \sum_{\alpha\beta} \zeta_{\alpha}^{(\sigma'j)}(\ell) A_{\alpha\beta}(\ell\ell') \psi_{\beta}^{(\sigma i)}(\ell') &= \lambda_{\sigma'} \sum_{\ell\alpha} \zeta_{\alpha}^{(\sigma'j)}(\ell) \psi_{\alpha}^{(\sigma i)}(\ell) \end{aligned}$$

(B.4)

à partir desquelles, nous déduisons, par soustraction, que

$$\sum_{\ell \alpha} \zeta_{\alpha}^{(\sigma' j)}(\ell) \psi_{\alpha}^{(\sigma i)}(\ell) = 0 \quad (\sigma \neq \sigma') , \quad (B.5a)$$

que i soit égal à j ou non. Dans le cas où $\sigma = \sigma'$, nous sommes libres d'imposer la condition

$$\sum_{\ell \alpha} \zeta_{\alpha}^{(\sigma j)}(\ell) \psi_{\alpha}^{(\sigma i)}(\ell) = \delta_{ij} \quad (B.5b)$$

aux vecteurs $\{\zeta_{\alpha}^{(\sigma i)}\}$. En combinant les relations (B.5a) et (B.5b), nous voyons que les vecteurs $\{\zeta_{\alpha}^{(\sigma i)}\}$ et $\{\psi_{\alpha}^{(\sigma i)}\}$ satisfont à la condition d'orthonormalité

$$\sum_{\ell \alpha} \zeta_{\alpha}^{(\sigma i)}(\ell) \psi_{\alpha}^{(\sigma' j)}(\ell) = \delta_{\sigma \sigma'} \delta_{ij} . \quad (B.6)$$

Si nous développons maintenant une fonction $f_{\alpha}(\ell)$, qui est définie dans l'espace de $\delta \ell$, en fonction des vecteurs propres $\{\psi_{\alpha}^{(\sigma i)}\}$,

$$f_{\alpha}(\ell) = \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{f_{\sigma}} a^{(\sigma i)} \psi_{\alpha}^{(\sigma i)}(\ell) , \quad (B.7)$$

d'après la relation (B.6), les coefficients du développement sont donnés par

$$a^{(\sigma i)} = \sum_{\ell' \beta} \zeta_{\beta}^{(\sigma i)}(\ell') f_{\beta}(\ell') \quad (B.8)$$

En substituant (B.8) dans (B.7), nous obtenons

$$f_{\alpha}(\ell) = \sum_{\ell' \beta} \left\{ \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{f_{\sigma}} \zeta_{\beta}^{(\sigma i)}(\ell') \psi_{\alpha}^{(\sigma i)}(\ell) \right\} f_{\beta}(\ell')$$

ce qui entraîne que

$$\sum_{\sigma i} \zeta_{\alpha}^{(\sigma i)}(l) \psi_{\beta}^{(\sigma i)}(l') = \delta_{ll'} \delta_{\alpha\beta} \quad . \quad (B.9)$$

La signification des relations (B.6) et (B.9) devient plus immédiate si nous introduisons deux matrices $\underline{\underline{V}}$ et $\underline{\underline{Z}}$ de dimensions $3n \times 3n$. Les colonnes de la matrice $\underline{\underline{V}}$ sont les vecteurs $\left\{ \psi_{\alpha}^{(\sigma i)} \right\}$, donc

$$\underline{\underline{V}}_{l\alpha; \sigma i} = \psi_{\alpha}^{(\sigma i)}(l) \quad , \quad (B.10)$$

et les lignes de la matrice $\underline{\underline{Z}}$ sont les transposées des vecteurs $\left\{ \zeta_{\alpha}^{(\sigma i)} \right\}$,

$$\underline{\underline{Z}}_{\sigma i; l\alpha} = \zeta_{\alpha}^{(\sigma i)}(l) \quad . \quad (B.11)$$

Les relations (B.6) et (B.9) peuvent donc s'écrire respectivement sous forme matricielle,

$$\underline{\underline{Z}} \underline{\underline{V}} = \underline{\underline{I}} \quad , \quad (B.12a)$$

$$\underline{\underline{V}} \underline{\underline{Z}} = \underline{\underline{I}} \quad , \quad (B.12b)$$

où $\underline{\underline{I}}$ est la matrice unité $3n \times 3n$. Il en résulte que

$$\underline{\underline{Z}} = \underline{\underline{V}}^{-1} \quad (B.13)$$

Nous aurions pu, évidemment, obtenir ces résultats directement à partir des équations (B.1) écrites sous forme matricielle

$$\underline{\underline{A}} \underline{\underline{V}} = \underline{\underline{V}} \underline{\underline{\Lambda}} \quad , \quad (B.14a)$$

$$\underline{\underline{Z}} \underline{\underline{A}} = \underline{\underline{\Lambda}} \underline{\underline{Z}} \quad (B.14b)$$

où, $\underline{\Lambda}$ est une matrice diagonale $3n \times 3n$ dont les éléments sont donnés par

$$\Lambda_{\sigma i; \sigma' j} = \delta_{\sigma \sigma'} \delta_{ij} \lambda_{\sigma} \quad . \quad (B.15)$$

Dans ce qui suit, nous considérons donc les vecteurs propres à droite $\{\underline{v}^{(\sigma i)}\}$ comme des vecteurs propres primaires et les vecteurs propres à gauche $\{\underline{\zeta}^{(\sigma i)}\}$ comme des fonctions déduites.

Dans la suite de cet appendice, nous décrivons les méthodes de théorie des groupes qui permettent de simplifier la détermination des vecteurs propres et des valeurs propres de la matrice $\underline{\Lambda}$. Ces méthodes sont analogues à celles utilisées par WIGNER [65], dans une étude des modes normaux de vibration d'une molécule. Il existe cependant certaines différences dues au fait que la matrice $\underline{\Lambda}$ n'est pas symétrique et que ses valeurs propres n'ont pas la signification physique des carrés des fréquences des modes normaux de vibration d'une molécule. Le raisonnement que nous présentons ici est basé sur celui récemment donné par MARADUDIN [12]. Nous pouvons supposer, sans restreindre la généralité, que l'impureté est située à l'origine de notre système d'axes de coordonnées. Il est commode de considérer que l'impureté et les atomes avec lesquels elle interagit directement, constituent une molécule à n atomes dont nous pouvons étudier les propriétés en l'extrayant du reste du cristal. Désignons par G le groupe ponctuel d'opérations de symétrie, c'est-à-dire les rotations propres et impropres, qui, appliquées au site de l'impureté, envoient le cristal et le défaut ponctuel sur eux-mêmes. L'effet, sur le vecteur de position $\underline{x}(\underline{l})$ du $\underline{l}^{\text{e}}$ atome de l'espace de $\underline{\zeta}$, dû à l'application d'une opération du groupe G au site de l'impureté, est décrit par

$$\underline{S} \underline{x}(\underline{l}) = \underline{x}(\underline{L}) \quad , \quad (B.16)$$

où L est le site transformé du site ℓ par l'opération de symétrie considérée. $\tilde{S}$ est une matrice réelle, orthogonale, de dimensions 3×3 . Il est quelquefois commode d'écrire l'indice L sous la forme $S(\ell)$. Dans la transformation (B.16), la matrice $\tilde{A}$ se transforme suivant la loi [12]

$$A_{\alpha\beta}(LL') = \sum_{\mu\nu} S_{\alpha\mu} S_{\beta\nu} A_{\mu\nu}(\ell\ell') \quad , \quad (B.17)$$

Il est commode de récrire cette relation sous la forme

$$A_{\alpha\beta}(LL') = \sum_{\substack{L_1 L_2 \\ \mu\nu}} \chi_{\alpha\mu}(LL_1; S) A_{\mu\nu}(L_1 L_2) \chi_{\nu\beta}^{-1}(L_2 L'; S) \quad (B.18)$$

où les éléments de la matrice $3n \times 3n$ $\{\chi_{\alpha\beta}(\ell\ell') ; S\}$ sont données par

$$\chi_{\alpha\beta}(\ell\ell'; S) = S_{\alpha\beta} \delta(S^{-1}(\ell), \ell') \quad , \quad (B.19)$$

et où $\delta(\ell, \ell') = 1$ si $\ell = \ell'$ et est nul, autrement. Si nous écrivons la relation (B.18) sous la forme matricielle

$$\tilde{A} = \tilde{\chi}(S) \tilde{A} \tilde{\chi}^{-1}(S) \quad , \quad (B.20)$$

nous voyons que la matrice $\tilde{A}$ commute avec la matrice $\tilde{\chi}(S)$, pour chaque opération $\tilde{S}$ du groupe G .

Il est aussi clair que les matrices $\{\tilde{\chi}(S)\}$ forment une représentation du groupe G . En effet, si nous formons le produit $\tilde{\chi}(R) \tilde{\chi}(S)$, où R est une autre opération du groupe G , en

tenant compte de la relation (B.19), nous obtenons

$$\begin{aligned}
 \sum_{\ell_1 \mu} \chi_{\alpha \mu}(\ell \ell_1; R) \chi_{\mu \beta}(\ell_1 \ell'; S) &= \sum_{\ell_1 \mu} R_{\alpha \mu} S_{\mu \beta} \delta(R^{-1}(\ell), \ell_1) \times \\
 &\quad \times \delta(S^{-1}(\ell_1), \ell') \\
 &= (\widetilde{RS})_{\alpha \beta} \delta(S^{-1}(R^{-1}(\ell)), \ell') \\
 &= (\widetilde{RS})_{\alpha \beta} \delta((RS)^{-1}(\ell), \ell') \\
 &= \chi_{\alpha \beta}(\ell \ell'; RS) \quad ,
 \end{aligned}
 \tag{B.21}$$

où RS est, par définition, un autre élément de G. Le fait que $\chi_{\alpha \beta}(\ell \ell'; S)$ est une matrice réelle et la relation

$$\begin{aligned}
 [\widetilde{\chi(S)}]_{\alpha \beta}^{-1} &= \chi_{\alpha \beta}(\ell \ell'; S^{-1}) \\
 &= (\widetilde{\chi}^{-1})_{\alpha \beta} \delta(S(\ell), \ell') \\
 &= S_{\beta \alpha} \delta(S^{-1}(\ell'), \ell) \\
 &= \chi_{\beta \alpha}(\ell' \ell; S) \quad ,
 \end{aligned}
 \tag{B.22}$$

montrent que la représentation de G engendrée par les matrices $\{\widetilde{\chi}(S)\}$ est unitaire.

Nous récrivons maintenant l'équation aux valeurs propres (B.1a) sous la forme matricielle

$$\widetilde{A} \widetilde{\psi}^{(\sigma i)} = \lambda_{\sigma} \widetilde{\psi}^{(\sigma i)} \quad , \tag{B.23}$$

où $\underline{\psi}^{(\sigma i)}$ est maintenant un vecteur colonne d'un espace de dimension $3n$ (l'espace de $\underline{\delta l}$) dont les éléments sont $\{\psi_{\alpha}^{(\sigma i)}(l)\}$. Si nous multiplions par la gauche les deux membres de l'équation (B.23) par la matrice $\underline{\chi}(S)$ et utilisons le fait que $\underline{\chi}(S)$ et $\underline{A}$ commutent,, nous trouvons que

$$\underline{A} \underline{\chi}(S) \underline{\psi}^{(\sigma i)} = \lambda_{\sigma} \underline{\chi}(S) \underline{\psi}^{(\sigma i)} . \quad (B.24)$$

Autrement dit, si $\underline{\psi}^{(\sigma i)}$ est un vecteur propre de $\underline{A}$ correspondant à la valeur propre λ_{σ} , alors $\underline{\chi}(S) \underline{\psi}^{(\sigma i)}$ l'est aussi, pour chaque S dans G . Or, il existe seulement f_{σ} vecteurs propres linéairement indépendants correspondant à la valeur propre λ_{σ} . Par conséquent, $\underline{\chi}(S) \underline{\psi}^{(\sigma i)}$ doit être égal à une certaine combinaison linéaire de ces f_{σ} vecteurs, ce que nous exprimons par la relation

$$\underline{\chi}(S) \underline{\psi}^{(\sigma i)} = \sum_{j=1}^{f_{\sigma}} D_{ji}^{(\sigma)}(S) \underline{\psi}^{(\sigma j)} , \quad (B.25)$$

qui doit être satisfaite pour chaque S de G . Si h désigne l'ordre du groupe G , on peut aussi montrer que les h matrices $\underline{D}^{(\sigma)}(S)$, de dimension f_{σ} , constituent une représentation du groupe G . Si nous appliquons aux deux membres de (B.25) une matrice $\underline{\chi}(R)$ correspondant à une autre opération R du groupe G , nous obtenons

$$\begin{aligned} \underline{\chi}(R) \underline{\chi}(S) \underline{\psi}^{(\sigma i)} &= \sum_{j=1}^{f_{\sigma}} D_{ji}^{(\sigma)}(S) \underline{\chi}(R) \underline{\psi}^{(\sigma j)} \\ &= \sum_{j=1}^{f_{\sigma}} \sum_{k=1}^{f_{\sigma}} D_{ji}^{(\sigma)}(S) D_{kj}^{(\sigma)}(R) \underline{\psi}^{(\sigma k)} . \end{aligned} \quad (B.26)$$

D'après (B.21), le premier membre de (B.26) doit être égal à $\chi_{\sim}(\text{RS})$. Il en résulte, puisque (B.25) est satisfait pour chaque élément de G, que nous devons avoir

$$\chi_{\sim}(\text{RS}) \psi_{\sim}^{(\sigma i)} = \sum_{k=1}^{f_{\sigma}} D_{ki}^{(\sigma)}(\text{RS}) \psi_{\sim}^{(\sigma k)} . \quad (\text{B.27})$$

En combinant (B.26) et (B.27), nous voyons que

$$D_{ki}^{(\sigma)}(\text{RS}) = \sum_{j=1}^{f_{\sigma}} D_{kj}^{(\sigma)}(\text{R}) D_{ji}^{(\sigma)}(\text{S}) . \quad (\text{B.28})$$

Nous pouvons maintenant utiliser la relation d'orthonormalité (B.3) des vecteurs propres $\{\psi_{\sim}^{(\sigma i)}\}$ correspondant à la valeur propre λ_{σ} , pour montrer que la représentation de G constituée par les matrices $\{D_{\sim}^{(\sigma)}(\text{S})\}$ est unitaire. Nous pouvons utiliser le caractère unitaire des matrices $\{\chi_{\sim}(\text{S})\}$ pour récrire (B.3)

$$\begin{aligned} \delta_{ij} &= \sum_{\ell \alpha} \psi_{\alpha}^{(\sigma i)*}(\ell) \psi_{\alpha}^{(\sigma j)}(\ell) \\ &= \sum_{\ell_1 \mu} \left\{ \sum_{\ell \alpha} \chi_{\mu \alpha}(\ell_1 \ell; \text{S}) \psi_{\alpha}^{(\sigma i)*}(\ell) \right\} \times \\ &\quad \times \left\{ \sum_{\ell' \beta} \chi_{\mu \beta}(\ell_1 \ell'; \text{S}) \psi_{\beta}^{(\sigma j)}(\ell') \right\} \\ &= \sum_{\ell_1 \mu} \left\{ \sum_{j'} D_{j'i}^{(\sigma)}(\text{S})^* \psi_{\mu}^{(\sigma j')*}(\ell_1) \right\} \\ &\quad \times \left\{ \sum_k D_{kj}^{(\sigma)}(\text{S}) \psi_{\mu}^{(\sigma k)}(\ell_1) \right\} \\ &= \sum_k D_{ki}^{(\sigma)}(\text{S})^* D_{kj}^{(\sigma)}(\text{S}) . \end{aligned} \quad (\text{B.29})$$

A partir de ce résultat, nous obtenons

$$D_{ki}^{(\sigma)}(S)^* = D_{ik}^{(\sigma)}(S^{-1}) = [\tilde{D}^{(\sigma)}(S)]_{ik}^{-1}, \quad (B.30)$$

ce qui montre que $\tilde{D}^{(\sigma)}(S)$ est une matrice unitaire.

C'est une propriété générale qu'en l'absence de dégénérescence accidentelle, $\{\tilde{D}^{(\sigma)}(S)\}$ forment une représentation irréductible de dimension f_σ de G [66]. Les f_σ vecteurs $\{\tilde{\psi}^{(\sigma i)}\}$ sont ainsi les vecteurs de base d'une représentation irréductible de dimension f_σ de G . Supposons que nous connaissons les vecteurs propres $\{\tilde{\psi}^{(\sigma i)}\}$. Nous pouvons alors récrire (B.25) en fonction de la matrice $\tilde{U}$ définie par (B.10).

$$\tilde{\chi}(S) \tilde{U} = \tilde{U} \tilde{\Delta}(S) \quad (B.31)$$

où la matrice $\tilde{\Delta}(S)$ de dimensions $3n \times 3n$ a la forme diagonale en blocs

$$\tilde{\Delta}(S) = \begin{pmatrix} \tilde{D}^{(1)}(S) & 0 & 0 & \dots \\ 0 & \tilde{D}^{(2)}(S) & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \quad (B.32)$$

Les matrices $\tilde{D}^{(1)}(S), \tilde{D}^{(2)}(S), \dots$ qui apparaissent sur la diagonale sont les matrices des représentations irréductibles correspondant respectivement aux valeurs propres $\lambda_1, \lambda_2, \dots$, dans le sens de (B.25). En écrivant l'équation (B.31) sous la forme

$$\tilde{\Delta}(S) = \tilde{U}^{-1} \tilde{\chi}(S) \tilde{U}, \quad (B.33)$$

nous voyons que la matrice de vecteurs propres $\underline{\Psi}$ est la matrice qui, par une transformation d'équivalence, réduit simultanément sous forme de blocs diagonaux chacune des matrices $\underline{\chi}(S)$ de la représentation de dimension $3n$ du groupe G . Autrement dit, la matrice $\underline{\Psi}$ réduit la représentation réductible de G constituée par les matrices $\{ \underline{\chi}(S) \}$ à ses parties irréductibles, ce que nous exprimons symboliquement par

$$\underline{\chi} = \underline{D}^{(1)} + \underline{D}^{(2)} + \dots \quad (\text{B.34})$$

et nous disons que $\underline{\chi}$ contient les représentations $\underline{D}^{(\sigma)}$.

Dans le cas le plus général, une représentation irréductible de G peut apparaître plus d'une fois dans $\underline{\chi}$, soit par exemple c fois. Ceci veut dire qu'il existe c systèmes distincts de f_σ vecteurs propres $\{ \underline{\psi}^{(\sigma i)} \}$ dont chacun correspond à une valeur différente de λ_σ (puisque σ repère les valeurs propres distinctes de $\underline{A}$) et qui possèdent la propriété suivante : dans une opération quelconque du groupe G , les vecteurs propres d'un système donné se transforment entre eux suivant des lois de combinaison linéaire qui sont les mêmes pour tous les c systèmes. Le fait que c systèmes de matrices ($c > 1$) $\{ \underline{D}^{(\sigma)}(S) \}$ sont en réalité identiques montre que σ n'est pas le seul indice de caractérisation des représentations irréductibles de G contenues dans $\underline{\chi}$. Il est donc plus commode de généraliser nos notations en remplaçant l'indice simple σ par un indice double sa . Dans cette notation, s repère les représentations irréductibles de G qui figurent dans la représentation constituée par les matrices $\{ \underline{\chi}(S) \}$, tandis que l'indice de répétition a différencie les valeurs propres de $\underline{A}$ dont les vecteurs propres associés se transforment suivant la même représentation irréductible de G . Si la représentation $\underline{\chi}$ contient c_s fois la s^{e} représentation irréductible de G , l'indice a prend les valeurs $1, 2, \dots, c_s$. Tous les résultats que nous avons obtenus jusqu'ici demeurent

valables, avec seulement les changements de notations

$$\sigma \rightarrow sa, \quad (B.35a)$$

$$\delta_{\sigma\sigma'} \rightarrow \delta_{ss'} \delta_{aa'}, \quad (B.35b)$$

sauf que

$$\underline{D}^{(\sigma)}(s) \rightarrow \underline{D}^{(s)}(s), \quad (B.35c)$$

$$f_{\sigma} \rightarrow f_s. \quad (B.35d)$$

On dit que les c_s vecteurs propres $\underline{\psi}^{(sai)}(a = 1, 2, \dots, c_s)$ se transforment suivant la i^e ligne de la s^e représentation irréductible de G.

Le nombre de fois c_s la s^e représentation irréductible de G apparaît dans la représentation $\underline{\chi}$ est donné par la formule [67]

$$c_s = \frac{1}{h} \sum_{S \in G} X^{(s)*}(S) X(S). \quad (B.36)$$

Dans cette formule, $X^{(s)}(S)$ est le caractère de l'opération S dans la s^e représentation irréductible de G,

$$X^{(s)}(S) = \text{Tr } \underline{D}^{(s)}(S), \quad (B.37)$$

qui est donné dans n'importe quel livre sur la théorie des groupes [67]. $X(S)$ est le caractère de l'opération S dans la représentation totale $\underline{\chi}$,

$$\begin{aligned}
X(S) &= \text{Tr } \chi_{\sim}(S) = \sum_{l\alpha} \chi_{\alpha\alpha}(ll;S) \\
&= \sum_{\alpha} S_{\alpha\alpha} \sum_l \delta(S^{-1}(l), l) \\
&= (\pm 1 + 2 \cos \Phi) N(S) .
\end{aligned} \tag{B.38}$$

Dans l'expression (B.38), Φ désigne l'angle suivant lequel l'application de l'opération S au site de l'impureté a fait tourner la molécule de défaut, et $N(S)$ est le nombre d'atomes dans l'espace de δl qui ne sont pas déplacés par l'opération S .

De manière analogue, les formes des vecteurs propres $\{\psi_{\sim}^{(sai)}\}$ peuvent être obtenues par la technique des opérateurs de projection [67]. Si nous désignons par Φ un vecteur colonne (réel) à $3n$ composantes, dont les éléments sont $\{\Phi_{\alpha}(l)\}$, il est alors facile de montrer que le vecteur

$$f_{\sim}^{(si)} = \frac{f_s}{h} \sum_{T \in G} D_{ij}^{(s)*}(T) \chi_{\sim}(T) \Phi , \tag{B.39}$$

pour une valeur de j donnée, se transforme, sous l'effet de l'application de la matrice $\chi(S)$, exactement de la même façon que le vecteur propre $\psi_{\sim}^{(sai)}$. Appliquons la matrice $\chi(S)$ aux deux membres de (B.39) :

$$\chi(S) f_{\sim}^{(si)} = \frac{f_s}{h} \sum_{T \in G} D_{ij}^{(s)*}(T) \chi(S) \chi_{\sim}(ST) \Phi$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{f_s}{h} \sum_k D_{ki}^{(s)}(S) \sum_{T \in G} D_{kj}^{(s)*}(ST) \chi_{\sim}(ST) \psi_{\sim} \\
&= \sum_k D_{ki}^{(s)}(S) f_{\sim}^{(sk)} .
\end{aligned}$$

(B.40)

La comparaison des relations (B.25) et (B.40) montre que $\psi_{\sim}^{(sai)}$ et $f_{\sim}^{(si)}$ se transforment de la même façon, lors de l'application des matrices $\{\chi_{\sim}(S)\}$.

Nous ne pouvons cependant pas déduire du résultat précédent que le vecteur $f_{\sim}^{(si)}$, normalisé suivant

$$\sum_{l\alpha} f_{\alpha}^{(si)*}(l) f_{\alpha}^{(si)}(l) = 1 ,$$

(B.41)

peut être identifié au vecteur propre $\psi_{\sim}^{(sai)}$. C'est parce qu'une combinaison linéaire quelconque des c_s vecteurs $\psi_{\sim}^{(sai)}$ ($a = 1, 2, \dots, c_s$) se transforme aussi suivant (B.25), par application des matrices $\{\chi_{\sim}(S)\}$. Le mieux que nous puissions affirmer en général, c'est que le vecteur $f_{\sim}^{(si)}$ déterminé par l'expression (B.31) est une certaine combinaison linéaire des c_s vecteurs propres $\psi_{\sim}^{(sai)}$ qui se transforment suivant le i^e rang de la s^e représentation irréductible de G . Dans ce cas, l'application de la matrice $A_{\sim}$ au vecteur $f_{\sim}^{(si)}$ fournit un système de c_s équations dont la solution donne les c_s vecteurs propres $\psi_{\sim}^{(sai)}$ et les valeurs propres λ_{sa} correspondantes. Dans la mesure où c_s est, en général, un nombre beaucoup plus petit que $3n$, la résolution des équations pour les valeurs propres et vecteurs propres qui sont associés à la s^e représentation irréductible de G est notablement plus aisée que la résolution du système complet des équations (B.1a).

Dans le cas particulier (mais courant) où une certaine représentation irréductible s de G n'apparaît qu'une seule fois dans la représentation constituée par les matrices $\{\chi(S)\}$, l'indice a associé avec cet s prend la valeur 1 seulement et peut être simplement supprimé. Dans ce cas, le vecteur $\tilde{f}^{(si)}$ normalisé suivant (B.41) peut être identifié avec le vecteur propre $\tilde{\psi}^{(si)}$ de A . Nous verrons alors, dans ce qui suit, qu'on peut déduire une expression simple pour la valeur propre λ_s qui lui est associée.

Par un raisonnement identique à celui qui nous a permis d'obtenir (B.25), nous pouvons montrer que, par application des matrices $\{\chi(S)\}$, les vecteurs propres à gauche $\{\tilde{\zeta}^{(sai)}\}$ se transforment suivant la loi

$$\tilde{\chi}(S) \tilde{\zeta}^{(sai)} = \sum_{j=1}^{f_s} D_{ji}^{(s)}(S) \tilde{\zeta}^{(saj)}, \quad (B.42)$$

où les matrices $\{\tilde{D}^{(s)}(S)\}$ qui figurent au second membre de cette relation sont les mêmes que celles qui figurent au second membre de (B.25). Les c_s vecteurs propres $\tilde{\zeta}^{(sai)}$ ($a = 1, 2, \dots, c_s$) se transforment donc suivant le i^e rang du complexe conjugué de la s^e représentation irréductible du groupe G . Les formes de ces vecteurs propres sont données par les vecteurs

$$\tilde{f}^{(si)*} = \frac{f_s}{h} \sum_{T \in G} D_{ij}^{(s)}(T) \tilde{\chi}(T) \tilde{\Phi}, \quad (B.43)$$

en tenant compte de la discussion qui suit (B.40).

Les vecteurs propres $\{\tilde{\psi}^{(sai)}\}$ sont tels que le produit scalaire de deux d'entre eux est nul s'ils se transforment suivant des rangs différents de représentations irréductibles différents de G . En effet, considérons la relation

$$\sum_{l\alpha} \tilde{\psi}_\alpha^{(sai)*}(l) \tilde{\psi}_\alpha^{(s'a'i')}(l)$$

$$= \sum_{l_1\mu} \left\{ \sum_{l\alpha} \chi_{\mu\alpha}(l_1 l; S) \tilde{\psi}_\alpha^{(sai)*}(l) \right\} \times$$

$$\begin{aligned}
& \times \left\{ \sum_{\ell, \beta} \chi_{\mu\beta}(\ell_1 \ell'; S) \psi_{\beta}^{(s'a'i')}(\ell') \right\} \\
& = \sum_{jj'} D_{ji}^{(s)*}(S) D_{j'i'}^{(s')}(S) \sum_{\ell_1 \mu} \psi_{\mu}^{(saj)*}(\ell_1) \psi_{\mu}^{(s'a'j')}(\ell_1)
\end{aligned}
\tag{B.44}$$

qui est valable pour chaque opération S du groupe G . Si nous sommons maintenant les deux membres de cette relation sur tous les éléments S du groupe G et diviser ensuite les résultats par l'ordre du groupe, nous obtenons

$$\begin{aligned}
& \sum_{\ell \alpha} \psi_{\alpha}^{(sai)*}(\ell) \psi_{\alpha}^{(s'a'i')}(\ell) \\
& = \frac{1}{h} \sum_{S \in G} \sum_{jj'} D_{ji}^{(s)*}(S) D_{j'i'}^{(s')}(S) \times \\
& \quad \times \sum_{\ell_1 \mu} \psi_{\mu}^{(saj)*}(\ell_1) \psi_{\mu}^{(s'a'j')}(\ell_1) \\
& = \delta_{ss'} \delta_{ii'} \frac{1}{f_s} \sum_j \sum_{\ell_1 \mu} \psi_{\mu}^{(saj)*}(\ell_1) \psi_{\mu}^{(sa'j)}(\ell_1)
\end{aligned}
\tag{B.45}$$

A partir de ce résultat, nous pouvons conclure que si une certaine représentation irréductible de G (soit, par exemple, la s^e) n'apparaît qu'une seule fois dans la représentation $\chi(S)$,

les f_s vecteurs propres $\psi^{(si)}$ qui se transforment suivant cette représentation irréductible sont mutuellement orthogonaux (d'après B.2b) et sont en même temps orthogonaux aux $(3n-f_s)$ vecteurs propres $\psi^{(s'ai)}$ restants ($s' \neq s$). Il résulte de ceci et des relations (B.25), (B.39), (B.42) et (B.43) que les vecteurs propres à gauche $\{\zeta^{(si)}\}$ qui se transforment suivant cette représentation irréductible, sont égaux aux vecteurs $\{\psi^{(si)*}\}$. Il est clair que nous ne pouvons pas écrire $\zeta^{(sai)} = \psi^{(sai)*}$ pour tout (sai), à moins que la matrice A_{sa} soit hermitienne, ce qui n'est pas le cas en général. Le mieux que nous puissions dire sur le vecteur propre à gauche $\zeta^{(sai)}$ qui se transforme suivant une représentation irréductible S de G qui apparaît plus d'une fois dans la représentation χ , est qu'il est égal à une certaine combinaison linéaire des c_s vecteurs propres $\psi^{(sai)*}$ ($a = 1, 2, \dots, c_s$). La forme précise de cette combinaison linéaire doit être déterminée par l'équation aux valeurs propres (B.1b) et la condition d'orthonormalité (B.6).

Le résultat précédent se révèle très utile à la résolution du problème particulier étudié dans ce mémoire.

Nous venons de dire qu'on peut obtenir une expression simple pour la valeur propre λ_s associée à une représentation irréductible de G qui figure seulement une fois dans la représentation χ . En combinant les équations (B.1a) et (B.9), nous avons

$$A_{\alpha\beta}(\ell\ell') = \sum_{sai} \psi_{\alpha}^{(sai)}(\ell) \lambda_{sa} \zeta_{\beta}^{(sai)}(\ell') \quad (B.46)$$

Ecrivons maintenant $\ell = S^{-1}(\ell')$, puis multiplions les deux membres de cette relation par $X^{(p)}(S)^* S_{\beta\alpha}$ et sommons enfin sur α et sur tous les éléments $\{S\}$ de G. Nous obtenons alors

$$\begin{aligned}
& \sum_{S \in G} \sum_{\alpha} X^{(p)}(S) * S_{\beta\alpha} A_{\alpha\beta} (S^{-1}(\ell'), \ell') \\
&= \sum_{S \in G} \sum_{\alpha} \sum_{sai} X^{(p)}(S) * S_{\beta\alpha} \psi_{\alpha}^{(sai)}(S^{-1}(\ell')) \lambda_{sa} \zeta_{\beta}^{(sai)}(\ell') \\
&= \sum_{S \in G} \sum_{\ell\alpha} \sum_{sai} \lambda_{sa} X^{(p)}(S) * S_{\beta\alpha} \delta(S^{-1}(\ell'), \ell) \psi_{\alpha}^{(sai)}(\ell) \zeta_{\beta}^{(sai)}(\ell') \\
&= \sum_{S \in G} \sum_{sai} \sum_{\ell\alpha} \lambda_{sa} X^{(p)}(S) * \chi_{\beta\alpha}(\ell', \ell; S) \psi_{\alpha}^{(sai)}(\ell) \zeta_{\beta}^{(sai)}(\ell') \\
&= \sum_{S \in G} \sum_{saij} \lambda_{sa} X^{(p)}(S) * D_{ji}^{(s)}(S) \psi_{\beta}^{(saj)}(\ell') \zeta_{\beta}^{(sai)}(\ell') .
\end{aligned}$$

(B.47)

Après sommation des deux membres de cette équation sur ℓ' et β , nous obtenons le résultat

$$\begin{aligned}
& \sum_{S \in G} \sum_{\ell'\alpha\beta} X^{(p)}(S) * S_{\beta\alpha} A_{\alpha\beta} (S^{-1}(\ell'), \ell') \\
&= \sum_{S \in G} \sum_{sa} \lambda_{sa} X^{(p)}(S) * X^{(s)}(S)
\end{aligned}$$

$$= h \sum_a \lambda_{pa} \quad (B.48)$$

où nous avons fait usage de l'orthonormalité des caractères d'une représentation irréductible [67]. Ce résultat montre que, si la p^e représentation irréductible de G est contenue seulement une fois dans la représentation χ , la valeur propre associée à cette représentation irréductible est donnée par

$$\begin{aligned} \lambda_p &= \frac{1}{h} \sum_{S \in G} \sum_{\ell \alpha \beta} X^{(p)}(S)^* S_{\beta \alpha} A_{\alpha \beta}(S^{-1}(\ell), \ell) \\ &= \frac{1}{h} \sum_{S \in G} \sum_{\substack{\ell \ell' \\ \alpha \beta}} X^{(p)}(S)^* \chi_{\alpha \beta}(\ell \ell'; S) A_{\beta \alpha}(\ell' \ell) . \end{aligned} \quad (B.49)$$

Le vecteur propre associé est donné par (B.39).

Dans le raisonnement précédent, nous n'avions pas besoin de savoir si la matrice $\underline{A}$ est réelle ou complexe. Les résultats obtenus restent donc valables même si le carré de la fréquence ω^2 est remplacé par un paramètre complexe z , puisque ce remplacement n'altère aucune propriété de cette matrice que nous avons utilisée au cours du raisonnement.

Dans le Chapitre 3 de ce mémoire, nous considérons les propriétés dynamiques d'un ion d'impureté substitutionnel dans un des sous-réseaux d'un cristal d'halogénure alcalin. Nous supposons que la masse de l'impureté et les forces de couplage entre celle-ci et ses six proches voisins ont des valeurs différentes de celles correspondant au cristal hôte parfait, mais

qui n'altèrent pas la symétrie ponctuelle originelle O_h du site de l'impureté. Dans ce cas, la matrice $\underline{A}$ et les matrices $\{\underline{\chi}(S)\}$ sont de dimensions 21×21 . Les caractères $\{X(S)\}$ pour ce problème ont été calculés dans la référence [12]. Le résultat est donné par le tableau suivant :

S	E	$8C_3$	$3C_4^2$	$6C_2$	$6C_4$	I	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	$6S_4$
X(S)	21	0	-3	-1	3	-3	0	5	3	-1

(B.50)

En combinant ce résultat avec le résultat (B.36), nous trouvons que la représentation $\underline{\chi}$ peut se décomposer suivant

$$\underline{\chi} = A_{1g} + E_g + F_{1g} + F_{2g} + 3F_{1u} + F_{2u}$$

(B.51)

La forme la plus générale que la matrice $\underline{A}$ peut avoir pour le problème présent et qui est compatible avec la loi de transformation (B.17) est représentée par le tableau B.1.

[Notons entre parenthèses que, d'après (B.18), le "vecteur" dont les composantes sont les éléments $\{A_{\alpha\beta}(\mathcal{U})\}$ est un vecteur invariant de la représentation produit direct $\underline{\chi}(S) \times \underline{\chi}(S)$ du groupe G. Cette propriété peut nous servir de preuve pour le tableau B.1. Le nombre d'éléments indépendants de ce vecteur est égal au nombre de fois la représentation identique figure dans la réduction de cette représentation. Il est simplement donné par

$$N = \frac{1}{h} \sum_{S \in G} X^2(S)$$

(B.52)

En utilisant les caractères de la liste (B.50), nous trouvons $N = 14$ qui est précisément le nombre d'éléments indépendants de la matrice $\tilde{A}$ telle qu'elle est représentée sur le tableau B.1].

Il est connu que dans un système dynamique qui possède la symétrie O_h , seuls les modes de symétrie A_{1g} , E_g et F_{2g} sont actifs en diffusion Raman[33]. Dans ce qui suit, nous portons notre attention sur ces modes seulement. D'après le résultat (B.51), nous voyons que chacune de ces représentations figure seulement une fois dans la représentation χ . Nous savons, par conséquent, que les vecteurs propres associés $\{\tilde{\psi}^{(si)}\}$ sont donnés par l'expression (B.59) et les valeurs propres correspondantes $\{\lambda_s\}$ par l'expression (B.49). Les vecteurs propres de ces modes sont complètement déterminés par la seule symétrie du système. En outre, puisque les représentations irréductibles du groupe O_h peuvent être choisies réelles, ces vecteurs propres sont aussi réels, d'après (B.39). Enfin, les vecteurs propres à gauche $\{\tilde{\zeta}^{(si)}\}$ qui se transforment suivant les représentations irréductibles A_{1g} , E_g et F_{2g} sont égaux aux vecteurs propres à droite correspondants.

Les vecteurs propres $\{\tilde{\psi}^{(sai)}\}$ pour notre problème ont été déterminés dans la référence [12]. Leurs formes non normalisées sont présentées dans le tableau B.2. Les vecteurs propres normés correspondant aux modes A_{1g} , E_g et F_{2g} sont donnés par le tableau B.3. Enfin, en combinant les tableaux B.1 et B.2, nous obtenons les valeurs propres associées suivantes :

$$\lambda_{A_{1g}} = b + 4g - k \quad , \quad (B.53a)$$

$$\lambda_{E_g} = b - 2g - k \quad , \quad (B.53b)$$

$$\lambda_{F_{2g}} = c + 2h - l \quad . \quad (B.53c)$$

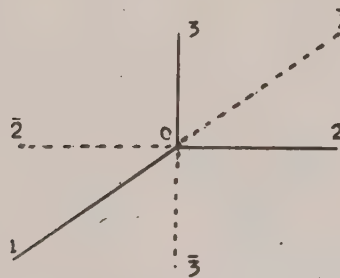
Quand nous substituons les expressions de b , c , g , h , k et l en fonction des éléments des matrices $\underline{g}$ et δl dans (B.53), nous retrouvons les résultats donnés dans le texte.

Tableau B.1.

		$\tilde{A}$						
		0	1	2	3	$\bar{1}$	$\bar{2}$	$\bar{3}$
0		a 0 0	d 0 0	e 0 0	e 0 0	d 0 0	e 0 0	e 0 0
		0 a 0	0 e 0	0 d 0	0 e 0	0 e 0	0 d 0	0 e 0
		0 0 a	0 0 e	0 0 e	0 0 d	0 0 e	0 0 e	0 0 d
1		d' 0 0	b 0 0	f g 0	f 0 g	k 0 0	f -g 0	f 0 -g
		0 e' 0	0 c 0	h i 0	0 j 0	0 l 0	-h i 0	0 j 0
		0 0 e'	0 0 c	0 0 j	h 0 i	0 0 l	0 0 j	-h 0 i
2		e' 0 0	i h 0	c 0 0	j 0 0	i -h 0	l 0 0	j 0 0
		0 d' 0	g f 0	0 b 0	0 f g	-g f 0	0 k 0	0 f -g
		0 0 e'	0 0 j	0 0 c	0 h i	0 0 j	0 0 l	0 -h i
3		e' 0 0	i 0 h	j 0 0	c 0 0	i 0 -h	j 0 0	l 0 0
		0 e' 0	0 j 0	0 i h	0 c 0	0 j 0	0 i -h	0 l 0
		0 0 d'	g 0 f	0 g f	0 0 b	-g 0 f	0 -g f	0 0 k
$\bar{1}$		d' 0 0	k 0 0	f -g 0	f 0 -g	b 0 0	f g 0	f 0 g
		0 e' 0	0 l 0	-h i 0	0 j 0	0 c 0	h i 0	0 j 0
		0 0 e'	0 0 l	0 0 j	-h 0 i	0 0 c	0 0 j	h 0 i
$\bar{2}$		e' 0 0	i -h 0	l 0 0	j 0 0	i h 0	c 0 0	j 0 0
		0 d' 0	-g f 0	0 k 0	0 f -g	g f 0	0 b 0	0 f g
		0 0 e'	0 0 j	0 0 l	0 -h i	0 0 j	0 0 c	0 h i
$\bar{3}$		e' 0 0	i 0 -h	j 0 0	l 0 0	i 0 h	j 0 0	c 0 0
		0 e' 0	0 j 0	0 i -h	0 l 0	0 j 0	0 i h	0 c 0
		0 0 d'	-g 0 f	0 -g f	0 0 k	g 0 f	0 g f	0 0 b

Tableau B.2.

λ	A_{1g}	E_g	E_g	F_{1g}	F_{1g}	F_{1g}	F_{2g}	F_{2g}	F_{2g}	F_{1u}	F_{1u}	F_{1u}	F_{1u}	F_{1u}	F_{1u}	F_{1u}	F_{2u}	F_{2u}	F_{2u}		
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	d_1	0	0	d_2	0	0	d_3	0	0	0		
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	d_1	0	0	d_2	0	0	d_3	0	0	0	
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	d_1	0	0	d_2	0	0	d_3	0	0	0
1	r	0	$-2r$	0	0	0	0	0	0	r_1	0	0	r_2	0	0	r_3	0	0	0	0	
	0	0	r	0	0	r	0	0	r	0	r_1	0	0	r_2	0	0	r_3	0	0	r	
	0	0	r	0	r	0	0	r	0	0	0	r_1	0	0	r_2	0	0	r_3	0	r	
2	0	0	0	0	0	$-r$	0	0	r	δ_1	0	0	δ_2	0	0	δ_3	0	0	r	0	0
	r	r	r	0	0	0	0	0	0	0	δ_1	0	0	δ_2	0	0	δ_3	0	0	0	0
	0	0	0	r	0	0	r	0	0	0	0	r_1	0	0	r_2	0	0	r_3	0	0	$-r$
3	0	0	0	0	$-r$	0	0	r	0	δ_1	0	0	δ_2	0	0	δ_3	0	0	$-r$	0	0
	0	0	0	$-r$	0	0	r	0	0	0	r_1	0	0	r_2	0	0	r_3	0	0	$-r$	0
	r	$-r$	r	0	0	0	0	0	0	0	0	δ_1	0	0	δ_2	0	0	δ_3	0	0	0
I	$-r$	0	$2r$	0	0	0	0	0	0	r_1	0	0	r_2	0	0	r_3	0	0	0	0	0
	0	0	$-r$	0	0	$-r$	0	0	$-r$	0	r_1	0	0	r_2	0	0	r_3	0	0	r	0
	0	0	$-r$	0	$-r$	0	0	$-r$	0	0	0	r_1	0	0	r_2	0	0	r_3	0	0	r
2	0	0	0	0	0	r	0	0	$-r$	δ_1	0	0	δ_2	0	0	δ_3	0	0	r	0	0
	$-r$	$-r$	$-r$	0	0	0	0	0	0	0	δ_1	0	0	δ_2	0	0	δ_3	0	0	0	0
	0	0	0	$-r$	0	0	$-r$	0	0	0	0	r_1	0	0	r_2	0	0	r_3	0	0	$-r$
3	0	0	0	0	r	0	0	$-r$	0	δ_1	0	0	δ_2	0	0	δ_3	0	0	$-r$	0	0
	0	0	0	r	0	0	$-r$	0	0	0	r_1	0	0	r_2	0	0	r_3	0	0	$-r$	0
	$-r$	$-r$	$-r$	0	0	0	0	0	0	0	0	δ_1	0	0	δ_2	0	0	δ_3	0	0	0



	A_{1g}	E_g	E_g	F_{2g}	F_{2g}	F_{2g}
0	0	0	0	0	0	0
	0	0	0	0	0	0
	0	0	0	0	0	0
1	$\frac{1}{\sqrt{6}}$	0	$-\frac{1}{2}$	0	0	0
	0	0	$\frac{1}{4}$	0	0	$\frac{1}{2}$
	0	0	$\frac{1}{4}$	0	$\frac{1}{2}$	0
2	0	0	0	0	0	$\frac{1}{2}$
	$\frac{1}{\sqrt{6}}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	0	0	0
	0	0	0	$\frac{1}{2}$	0	0
3	0	0	0	0	$\frac{1}{2}$	0
	0	0	0	$\frac{1}{2}$	0	0
	$\frac{1}{\sqrt{6}}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	0	0	0
$\bar{1}$	$-\frac{1}{\sqrt{6}}$	0	$\frac{1}{2}$	0	0	0
	0	0	$-\frac{1}{4}$	0	0	$-\frac{1}{2}$
	0	0	$-\frac{1}{4}$	0	$-\frac{1}{2}$	0
$\bar{2}$	0	0	0	0	0	$-\frac{1}{2}$
	$-\frac{1}{\sqrt{6}}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{4}$	0	0	0
	0	0	0	$-\frac{1}{2}$	0	0
$\bar{3}$	0	0	0	0	$-\frac{1}{2}$	0
	0	0	0	$-\frac{1}{2}$	0	0
	$-\frac{1}{\sqrt{6}}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{4}$	0	0	0

APPENDICE C

CALCUL DE LA SOMME $\sum_{\sigma} c_{\alpha}^{(\sigma)}(0-) c_{\beta}^{(\sigma)}(0-)$

Soit la somme $\sum_{\sigma} c_{\alpha}^{(\sigma)}(0-) c_{\beta}^{(\sigma)}(0-)$ où $c_{\alpha}^{(\sigma)}(0-)$ est l'amplitude de vibration réduite de l'atome d'impureté dans le mode localisé σ . Cette somme a déjà été calculée pour un cristal de Bravais, dans la référence [69]. Nous allons l'évaluer pour le cas d'un cristal de la structure du NaCl.

Les vecteurs propres $\{c_{\alpha}^{(\sigma)}(\mathbf{r}_n)\}$ du cristal perturbé satisfont à la relation d'orthonormalité (voir relation (2.2.9a) du texte) :

$$\sum_{\mathbf{r}_n \alpha} M_{\mathbf{r}_n \alpha} [c_{\alpha}^{(\sigma)}(\mathbf{r}_n)]^2 = 1 \quad (\text{C.1})$$

où $(\mathbf{r}_n)$ couvre tous les sites du réseau cristallin et où σ se rapporte à l'un quelconque des modes localisés.

D'autre part, l'amplitude de vibration $c_{\alpha}^{(\sigma)}(\mathbf{r}_n)$ d'un atome autre que l'impureté est reliée à celle de l'impureté elle-même (supposée située à l'origine des axes de coordonnées) par la relation

$$c_{\alpha}^{(\sigma)}(\mathbf{r}_n) = e M_{\alpha} \omega_0^2 \sum_{\beta} G_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_n, 0-; \omega_0^2) c_{\beta}^{(\sigma)}(0-) \quad (\text{C.2})$$

où $G_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_n, 0-; \omega_0^2)$ est la fonction de Green

$$G_{\alpha\beta}(\ell\kappa, 0-; \omega_0^2) = \frac{1}{N(M_{\ell\kappa} M_-)^{1/2}} \sum_{\tilde{k}j} \frac{w_{\alpha}(\kappa|\tilde{k}j) w_{\beta}(-|\tilde{k}j)}{\omega_0^2 - \omega_j^2(\tilde{k})} e^{2\pi i \tilde{k} \cdot (\underline{x}(\ell\kappa) - \underline{x}(0-))}. \quad (C.3)$$

ϵ est le défaut de masse défini par

$$\epsilon = 1 - \frac{M'_-}{M_-}, \text{ ou encore } M' = M_- - \epsilon M_- \quad (C.4)$$

et ω_0 est la fréquence des modes localisés.

En substituant l'expression (C.2) de $C_{\alpha}^{(\sigma)}(\ell\kappa)$ dans la somme (C.1) et en tenant compte de (C.4), nous obtenons

$$1 = -\epsilon M_- \sum_{\alpha} [C_{\alpha}^{(\sigma)}(0-)]^2 + \epsilon^2 \omega_0^4 M_-^2 \sum_{\ell\kappa} \sum_{\alpha\beta\gamma} M_{\kappa} G_{\alpha\beta}(\ell\kappa, 0-; \omega_0^2) \times \\ \times G_{\alpha\gamma}(\ell\kappa, 0-; \omega_0^2) C_{\beta}^{(\sigma)}(0-) C_{\gamma}^{(\sigma)}(0-). \quad (C.5)$$

D'après (C.3) et (2.1.11a), nous avons

$$\sum_{\ell\kappa\alpha} M_{\kappa} G_{\alpha\beta}(\ell\kappa, 0-; \omega_0^2) G_{\alpha\gamma}(\ell\kappa, 0-; \omega_0^2) = \\ = \frac{1}{N^2 M_-} \sum_{\ell\kappa\alpha} \sum_{\substack{\tilde{k}\tilde{k}' \\ jj'}} \frac{w_{\alpha}(\kappa|\tilde{k}j) w_{\alpha}(\kappa|\tilde{k}'j') w_{\beta}^*(-|\tilde{k}j) w_{\gamma}^*(-|\tilde{k}j)}{(\omega_0^2 - \omega_j^2(\tilde{k})) (\omega_0^2 - \omega_{j'}^2(\tilde{k}'))} e^{2\pi i (\tilde{k}+\tilde{k}') \cdot \underline{x}(\ell\kappa)} \\ = \frac{1}{NM_-} \sum_{\tilde{k}j} \frac{w_{\beta}^*(-|\tilde{k}j) w_{\gamma}^*(-|\tilde{k}j)}{(\omega_0^2 - \omega_j^2(\tilde{k}))^2}. \quad (C.6)$$

Le site de l'impureté (0-) ayant la symétrie cubique, l'expression du second membre de (C.6) est diagonal et isotrope. La relation (C.6) peut donc s'écrire

$$\sum_{\lambda \alpha} M_{\lambda} G_{\alpha\beta}(\lambda, 0-; \omega_0^2) G_{\alpha\gamma}(\lambda, 0-; \omega_0^2) = \delta_{\beta\gamma} \frac{g}{M_-} , \quad (C.7a)$$

avec

$$g = \frac{1}{3N} \sum_{\tilde{k}j} \frac{W(-|\tilde{k}j) W^*(-|\tilde{k}j)}{(\omega_0^2 - \omega_j^2(\tilde{k}))^2} . \quad (C.7b)$$

En tenant compte de (C.7a), la relation (C.5) devient

$$1 = - \epsilon M_- \sum_{\alpha} [C_{\alpha}^{(\sigma)}(0-)]^2 + \epsilon^2 \omega_0^4 M_- g \sum_{\beta} [C_{\beta}^{(\sigma)}(0-)]^2 ,$$

ou encore

$$\sum_{\alpha} [C_{\alpha}^{(\sigma)}(0-)]^2 = [\epsilon^2 \omega_0^4 M_- g - \epsilon M_-]^{-1} . \quad (C.8)$$

Les amplitudes $\{C_{\alpha}^{(\sigma)}(0-)\}$ avec $\sigma = 1, 2, 3$ étant des vecteurs propres normés d'une matrice symétrique réelle 3×3 , il résulte de la relation (C.8) qu'elles doivent aussi satisfaire à la relation de clôture

$$\sum_{\sigma} C_{\alpha}^{(\sigma)}(0-) C_{\beta}^{(\sigma)}(0-) = \delta_{\alpha\beta} S ,$$

avec

$$S = [\epsilon M_- (\epsilon \omega_0^4 g - 1)]^{-1} .$$

BIBLIOGRAPHIE

- [1] I. M. LIFSHITZ, Journ. of Physics of U.S.S.R., 7, 215, (1943) ; 7, 249, (1943) ; et 8, 89, (1944).
- [2] R.L. MOSSBAUER, Zeit. Phys., 151, 124, (1958).
- [3] G.SCHAEFER, J. Phys. Chem. Solids, 12, 233, (1960).
- [4] B. FRITZ, Proc. Intern. Conf. on Lattice Dynamics, Copenhagen, 1963, (Pergamon Press, Inc., New York, 1965) p.485.
- [5] M. V. HOBDEN et J. P. RUSSELL, Phys. Letters, 13, 39, (1964).
- [6] A. I. STEKHANOV et M. B. ELIASHBERG, Sov. Phys. Sol. State, 5, 2185, (1964), et 6, 2718, (1965).
- [7] M. BORN et K. HUANG, Dynamical Theory of Crystal Lattices, (Oxford, Clarendon Press, 1956).
- [8] I. M. LIFSHITZ, Nuovo Cimento Suppl., [10], 3, 716, (1956).
- [9] A. A. MARADUDIN, P. MAZUR, E. W. MONTROLL, et G. H. WEISS, Revs. Mod. Phys., 30, 175, (1958).
- [10] W. LUDWIG, Ergebnisse Der Exakten Naturwissenschaften, édité par S. Flügge et F. Trendelenburg, vol. XXXV, (Springer-Verlag, Berlin, 1964), p.1.
- [11] A. A. MARADUDIN, E. W. MONTROLL et G. H. WEISS, Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation, (Academic Press, Inc., New York, 1963).
- [12] A. A. MARADUDIN, Reports on Progress in Physics XXVIII, (1965).
- [13] A. A. MARADUDIN, communication privée.
- [14] A. C. MENZIES, Rep. Prog. Phys., 16, 83, (1953).
- [15] S. BHAGAVANTAM, Proc. Indian Acad. Sci. A.37, 350, (1953).
- [16] J. P. MATHIEU, Phys. Soc. Year Book, p. 23 (1956).

- [17] J. P. MATHIEU, Proceedings of the Conference on Optics and Spectroscopy at all Wavelengths, p. 476, (1962).
- [18] S. S. MITRA, Solid State Physics, 13, 1, (1962).
- [19] E. BURNSTEIN, dans Phonons and Phonon Interactions, p.276, (édité par Thor A. Bak, Benjamin, New York, 1964).
- [20] R. LOUDON, Advances in Physics, 13, 423, (1964).
- [21] L. MANDELSTAM, G. LANDSBERG et M. LEONTOWITSCH, Zeit. Phys., 60, 334, (1930).
- [22] IG. TAMM, Zeit. Phys., 60, 345, (1930).
- [23] G. PLACZECK, Handb. Radiologie, VI, 2, (1934).
- [24] J. CABANNES, C. R. Acad. Sci., Paris, 211, 625 et 750, (1940).
- [25] M. BORN et Mary BRADBURN, Proc. Roy. Soc. A, 188, 161, (1947).
- [26] Helen SMITH, Phil. Trans. Roy. Soc., A, 241, 105, (1948).
- [27] O. THEIMER, Proc. Phys. Soc., A, 64, 1012 (1951) et 65, 38, (1952).
- [28] M. LAX et E. BURNSTEIN, Phys. Rev., 97, 39, (1955).
- [29] C. J. BRESTER, Kristallsymmetrie und Reststrahlen, Dissertation, Utrecht (1923).
- [30] J. P. MATHIEU, Spectre de Vibration et Symétrie des Molecules et des Cristaux, (Hermann, Paris , 1945).
- [31] D. F. HORNIG, J. Chem. Phys., 16, 1063, (1948).
- [32] O. THEIMER, Canad. J. Phys., 34, 312, (1956).
- [33] E. B. WILSON, J. C. DECIUS et P. C. CROSS, Molecular Vibrations (Mc Graw-Hill, New-York, 1955).
- [34] A. VON HIPPEL, Zeit. Phys., 101, 680, (1936) ; F. SEITZ, The Modern Theory of Solids, p. 411 (Mac Graw-Hill, New York, 1940).
- [35] J. H. SCHULMAN et W. D. COMPTON, Color Centers in Solids, p. 165, (Mc Millan CO., New York, 1962).
- [36] R. FIESCHI, G. F. NARDELLI et N. TERZI, Phys. Letters, 12, 290, (1964).

- [37] G.C. ZAVT, Sov. Phys. Sol. State, 5, 792, (1963).
- [38] S. S. JASWAL et D. J. MONTGOMERY, Phys. Rev., 135, A 1257, (1964).
- [39] L. COUTURE et J. P. MATHIEU, Ann. Phys. (Paris), 12^e série, 3, 521, (1948).
- [40] R. A. COLDWELL-HORSFALL, communication privée.
- [41] NGUYEN Xuan Xinh, A.A. MARADUDIN, et R.A. COLDWELL-HORSFALL, Colloque International sur les Spectres de Diffusion des Cristaux: J. de Physique, 26, 717, (1965).
- [42] S.S. JASWAL, communication privée au Professeur MARADUDIN.
- [43] J. R. HARDY, Phil. Mag., 7, 315, (1962).
- [44] R. BROUT et W. M. VISSCHER, Phys. Rev. Letters, 9, 54, (1962).
- [45] W. C. PRICE et G. R. WILKINSON, Final Technical Report N°2 (Dec.1960), on U.S.Army Contract Da-91-591-EUC-1308 01-4201-60 (R&D 260), U.S.Army through the European Research Office.
- [46] A. MITSUISHI et H. YOSHINAGA, Progr. Theor. Phys. Suppl. N° 23, 241, (1962).
- [47] K. K. REBANE, N. N. KRISTOFEL', E. D. TRIFONOV et V. V. KHYZHNYZKOV, Izv. Akad. Nauk. Eston. SSR, 13, 87, (1964).
- [48] A. A. MARADUDIN, dans Astrophysics and the Many Body Problem, W. A. Benjamin, New York, 1963), p. 109.
- [49] M. LAX, Symmetry Principles in Solid State Physics, (à paraître).
- [50] A. A. MARADUDIN, à paraître dans : Solid State Physics, Vol.18 et 19, édité par F. Seitz et D. Turnbull, Academic Press, New York.
- [51] A. A. MARADUDIN, communication privée.
- [52] G. DOLLING, communication privée au Professeur A. A. MARADUDIN.

- [53] G. DOLLING; Inelastic Scattering of Neutrons in Solids and Liquids, (International Atomic Energy Agency, Vienna, 1963), vol.II, p.37.
- [54] T. TIMUSK, communication privée au Professeur A. A. MARADUDIN.
- [55] W. HAYES, G. D. JONES, H. F. MACDONALD, C. T. SENNETT et R. J. ELLIOTT (preprint).
- [56] R. J. ELLIOTT, Proc. Int. Conf. on Lattice Dynamics, Copenhagen, 1963, (Pergamon Press, New York, 1965).
- [57] C. T. SENNETT; Thèse Oxford University (1964), non publiée.
- [58] A. A. MARADUDIN et R. F. WALLIS, Phys. Rev. , 123, 777, (1961).
- [59] R. F. WALLIS et A. A. MARADUDIN, Proc. Intern. Conf. on Physics of Semiconductors, Exeter, 1962, (The Institute of Physics and the Physical Society, London, 1962), p.490.
- [60] A. A. MARADUDIN, Ann. Phys., (U.S.A), 30, 371, (1964).
- [61] P. A. FLINN, I. P. IPATOVA, S. S. JASWAL, A. A. MARADUDIN et R. F. WALLIS, (travail non publié).
- [62] I. P. IPATOVA, A. A. MARADUDIN et R. F. WALLIS, (travail non publié).
- [63] C. BLOCH et C. DE DOMINICIS, Nucl. Phys., 7, 459, (1958).
- [64] American Institute of Physics Handb., 2° édition, (Mac Graw-Hill, New York, 1963), p. 6-33.
- [65] E. P. WIGNER, Akad. der Wiss. Gottingen, Math. Fys.Kl.: Nachrichten, 1930, p. 133 ; Traduction anglaise dans: R.S. Knox et A. Gold, Symmetry in the Solid State, (W. A. Benjamin, Inc., New York, 1964).
- [66] V. HEINE, Group Theory, (Pergamon Press, New York 1960).
- [67] Voir par exemple : M. TINKHAM, Group Theory and Quantum Mechanics, (Mac Graw-Hill, New York, 1964).
- [68] P. G. KLEMENS, communication privée au Professeur A. A. MARADUDIN.

- [69] A. A. MARADUDIN, dans Phonons and Phonon Interactions, p. 424, (édité par Thor A. Bak, Benjamin, New York, 1964).
- [70] R. C. NEWMAN et J. B. WILLIS, communication privée au Professeur A. A. MARADUDIN.
- [71] L. COUTURE et J. P. MATHIEU, J. Phys. et le Radium, 8^e série, 6, 314, (1945).

LEGENDES DES FIGURES

- Fig.1 - La variation, en fonction de la fréquence, des trois valeurs propres $\lambda_0(x)$ pour un ion d'impureté positif dans KCl. Les nombres sur l'échelle gauche des ordonnées sont les valeurs des trois fonctions $\lambda_1(x)/\beta$, $\lambda_2(x)/\beta$ et $\lambda_3(x)/\gamma$ correspondant respectivement aux modes de vibration A_{1g} , E_g et F_{2g} . Les nombres sur l'échelle de droite sont les inverses de ceux de l'échelle de gauche, ils donnent les valeurs de β ou γ pour $\lambda_0 = 1$. Pour un mode de symétrie donnée (A_{1g} , E_g ou F_{2g}), les valeurs de β ou de γ pour lesquelles il apparaît des modes résonnants sont celles de l'échelle de droite qui sont comprises entre le maximum absolu et le minimum absolu de la courbe représentative correspondante.
- Fig.2 - La même que la figure 1, mais pour un ion d'impureté négatif dans KCl.
- Fig.3 - La variation théorique de la fonction $R_{2T}(x)$ avec la fréquence, à la température ambiante. Cette fonction décrit la contribution des modes de vibration doublement dégénérés E_g à l'intensité de diffusion Raman du premier ordre due à un ion d'impureté positif dans KCl, pour des valeurs de la variation de constante de force radiale β égales respectivement à 0,10; 0,05 et 0,00.
- Fig.4 - La même que la figure 3, mais pour des valeurs négatives de β (= 0,00; -0,05 et -0,10).
- Fig.5 - La variation théorique de la fonction $R_{3T}(x)$ avec la fréquence, à la température ambiante. Cette fonction décrit la contribution des modes de vibration triplement dégénérés F_{2g} à l'intensité de diffusion Raman du premier ordre due à un ion d'impureté positif dans KCl, pour la valeur $\gamma = 0,05$.

- Fig.6 - La même que la figure 5, mais pour $\gamma = 0,01$ et $0,00$.
- Fig.7 - La même que la figure 5, mais pour des valeurs négatives de γ ($= -0,01$ et $-0,05$).
- Fig.8 -
jusqu'à
- Fig.12- Les mêmes que les figures 3 à 7, mais pour un ion d'impureté négatif dans KCl.
- Fig.13- Les variations théoriques des fonctions $R_{1T}(x)$, $R_{2T}(x)$ et $R_{3T}(x)$ avec la fréquence, à la température ambiante. Ces fonctions décrivent respectivement les contributions des modes A_{1g} , E_g et F_{2g} à l'intensité de diffusion Raman du premier ordre due à des centres U (H^- ou D^-) dans KCl.
- Fig.14- Spectres Raman expérimentaux d'un cristal de KCl dopé au Li^+ , à $300^\circ K$ ^(a) et $77^\circ K$ ^(b) (A.I. STEKHANOV et M.B. ELIASHBERG [6]).
- Fig.15- Spectres Raman expérimentaux d'un cristal de KCl dopé au I^- , à $20^\circ C$ ^(a), $100^\circ C$ ^(b) et $200^\circ C$ ^(c) (A.I. STEKHANOV et M.B. ELIASHBERG [6]).
- Fig.16- Solution graphique de l'équation (3.3.58a) pour les fréquences des modes localisés et résonnants, dans le cas de cristaux de silicium contenant respectivement 1% atomique de C^{12} et 1% atomique de Ge, à $296^\circ K$ (A.A.MARADUDIN [51]).
- Fig.17- La variation théorique de la fonction $F(x)$ avec la fréquence, à $296^\circ K$. Cette fonction est proportionnelle à l'intensité $i_{xyxy}(x)$ de l'intensité de diffusion Raman du premier ordre par un cristal de silicium contenant 1% atomique de Ge. La fonction $F(x)$ (en trait plein) est comparée au spectre de fréquence $g(x)$ (en trait discontinu) du cristal parfait de silicium, pondéré par le facteur $(\pi/2) \epsilon^2 p n(\omega_L x) x^3$ (la fonction $n(\omega_L x)$ est désignée par $n(x)$ sur la figure).

- Fig.18 - La même que la figure 17, mais pour un cristal de silicium contenant 1% atomique de C^{12} .
- Fig.19 - La contribution théorique du mécanisme de l'anharmonicité cubique à la bande satellite de haute fréquence du spectre d'absorption infra-rouge de réseau induit par des centres U (H^-) isolés dans un cristal de KI, à 4,3°K. Le centre U est considéré comme un défaut de masse simple. Les valeurs des constantes λ et ρ du potentiel de recouvrement utilisées sont celles relatives au cristal parfait. Sur cette figure, les valeurs du coefficient d'absorption sont relatives à une concentration volumique d'impuretés $n_n/V = 1$ et sont exprimées en unité (10^{-21} cm^{-1}).
- Fig.20- La même que la figure 19, mais représente la contribution du moment électrique dipolaire du second ordre.
- Fig.21- La contribution théorique totale (due à la fois à l'anharmonicité cubique et au moment électrique dipolaire du second ordre) à la bande satellite de haute fréquence du spectre d'absorption infra-rouge de réseau induit par des centres U (H^-) isolés dans un cristal de KI, à 4,3°K. Le centre U est traité comme un défaut de masse simple. Les valeurs des constantes λ et ρ du potentiel de recouvrement utilisées sont celles relatives au cristal parfait. Sur cette figure, les valeurs du coefficient d'absorption sont relatives à une concentration volumique d'impuretés $n_d/V=1$ et sont exprimées en unité (10^{-21} cm^{-1}).
- Fig.22- La même que la figure 21 mais avec un modèle phénoménologique de défaut de masse effectif pour le centre U (H^-) : on a utilisé la valeur expérimentale de la fréquence x_0 des modes localisés et la valeur effective du défaut de masse déduite de x_0 , à l'aide de l'équation (4.2.28a).

Fig.23 - La même que la figure 22, mais pour un cristal de KI contenant des centres U (D^-) isolés.

Fig.24 - La même que la figure 22, mais pour une concentration volumique d'impuretés $n_d/V = 6.10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Les valeurs du coefficient d'absorption calculées d'abord avec des valeurs de λ et ρ relatives au cristal parfait sont ensuite multipliées par un coefficient de proportionnalité (égal à 10). Le spectre théorique ainsi obtenu (courbe en créneaux) est comparé au spectre expérimental dû à TIMUSK [54] (courbe continue).

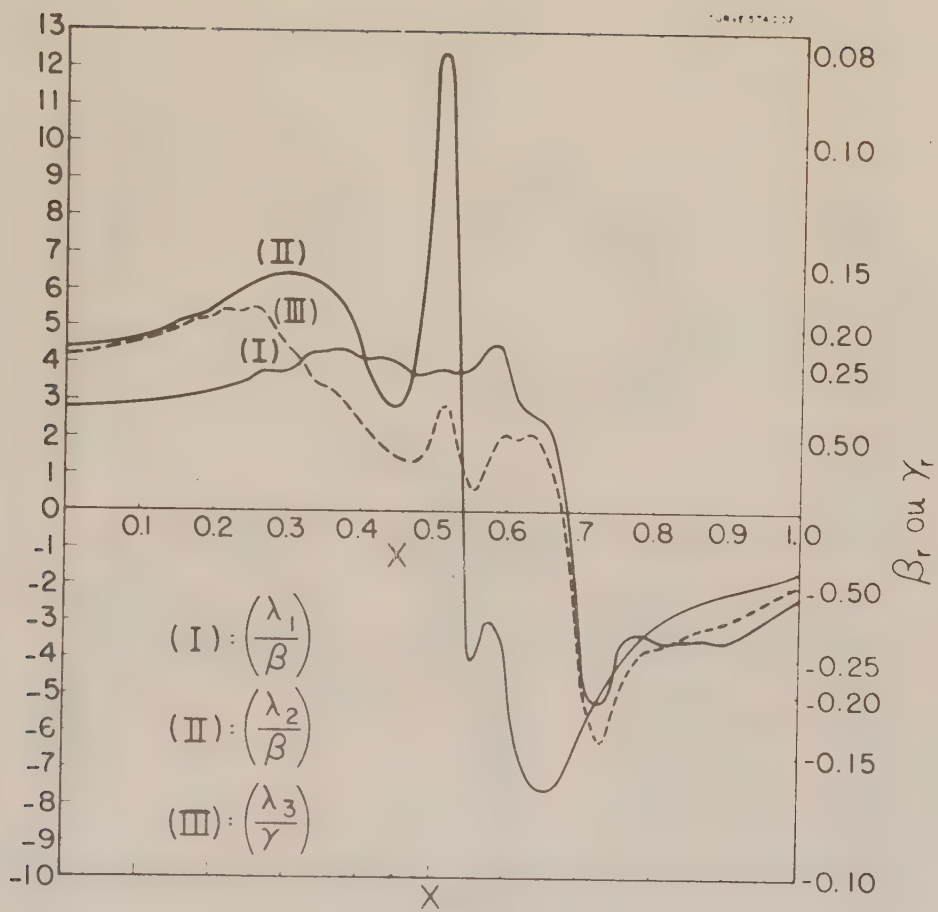


Fig. 1

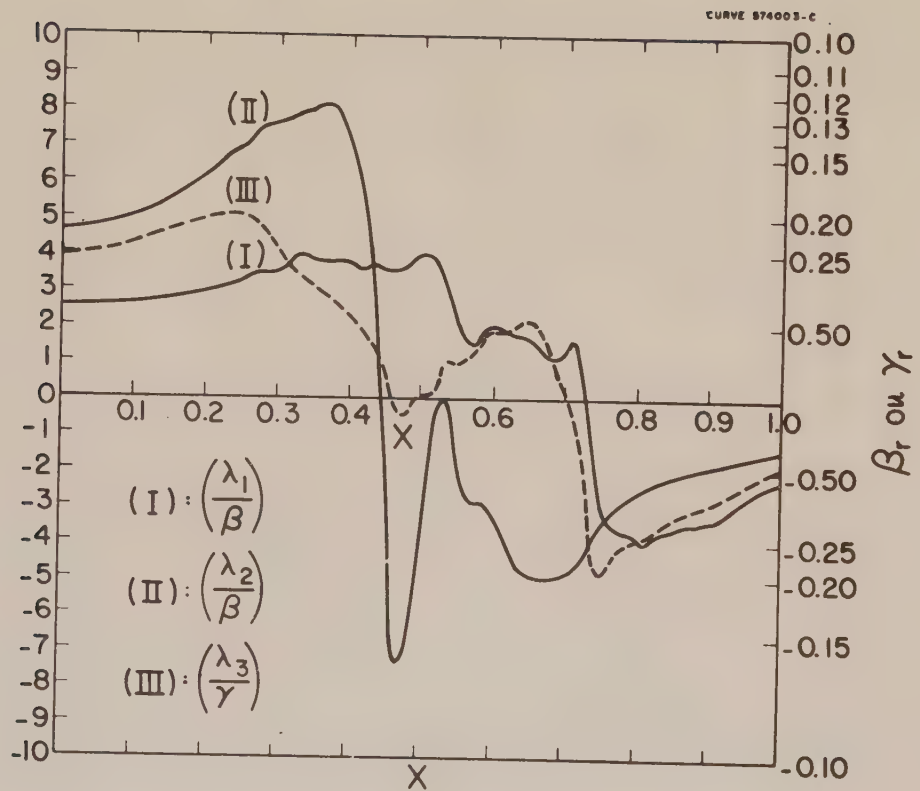


Fig. 2

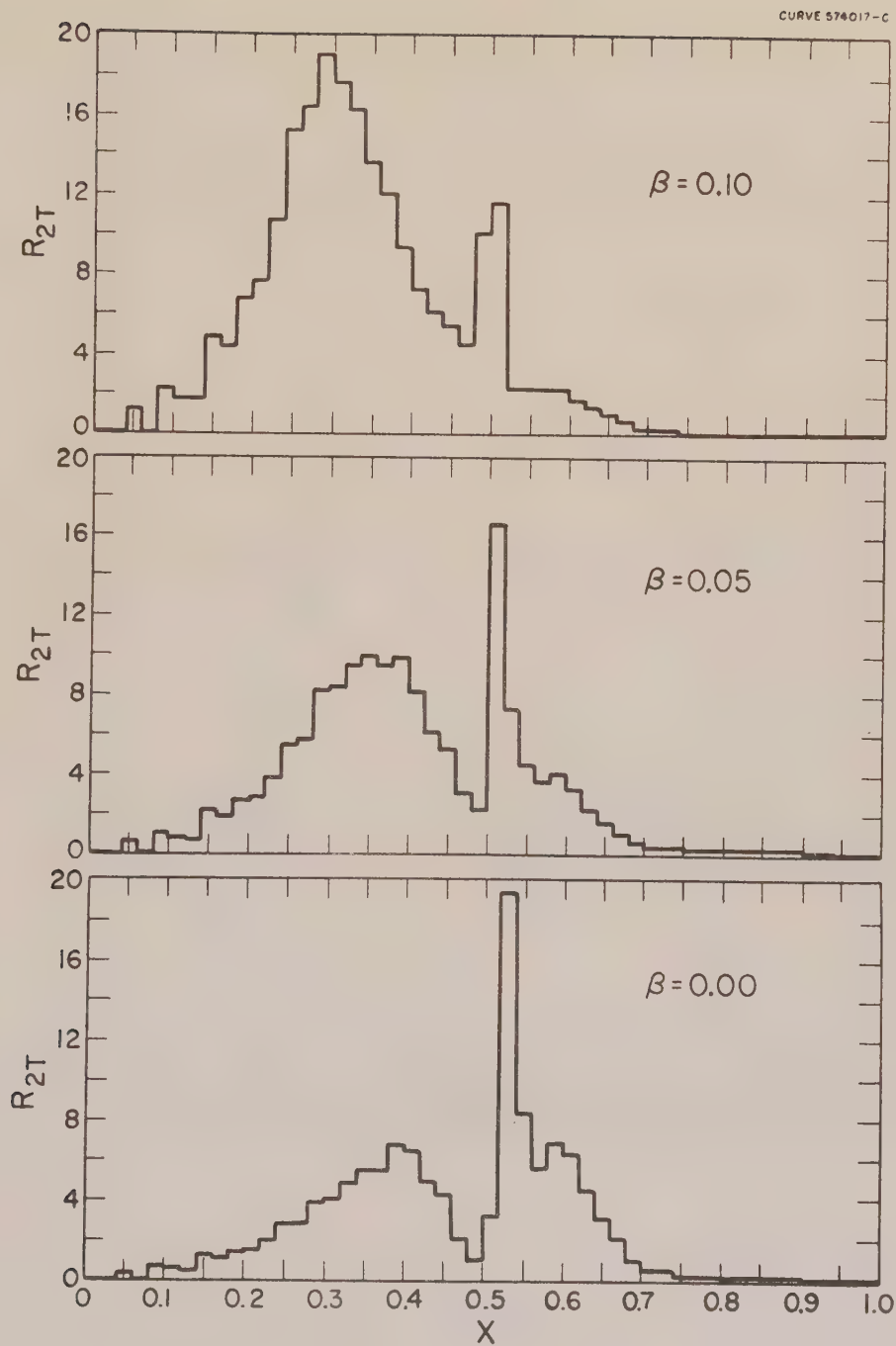


Fig. 3

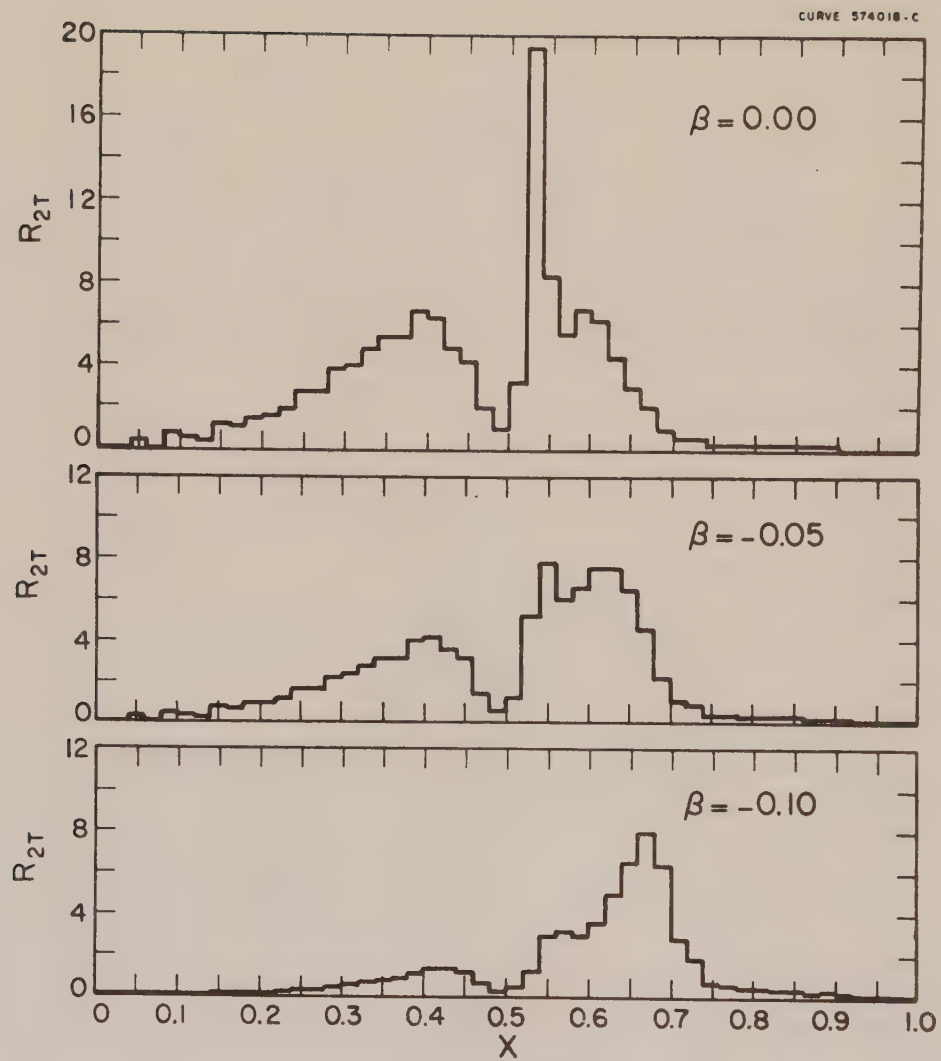


Fig. 4

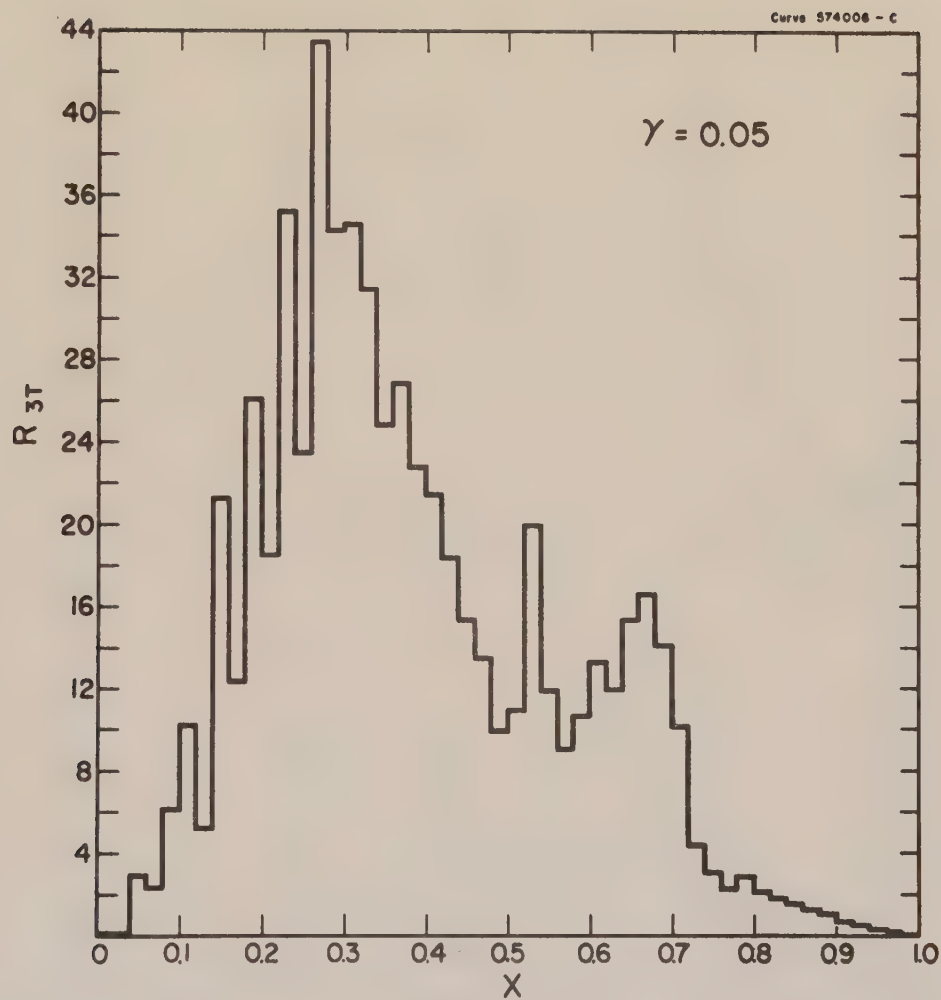


Fig. 5

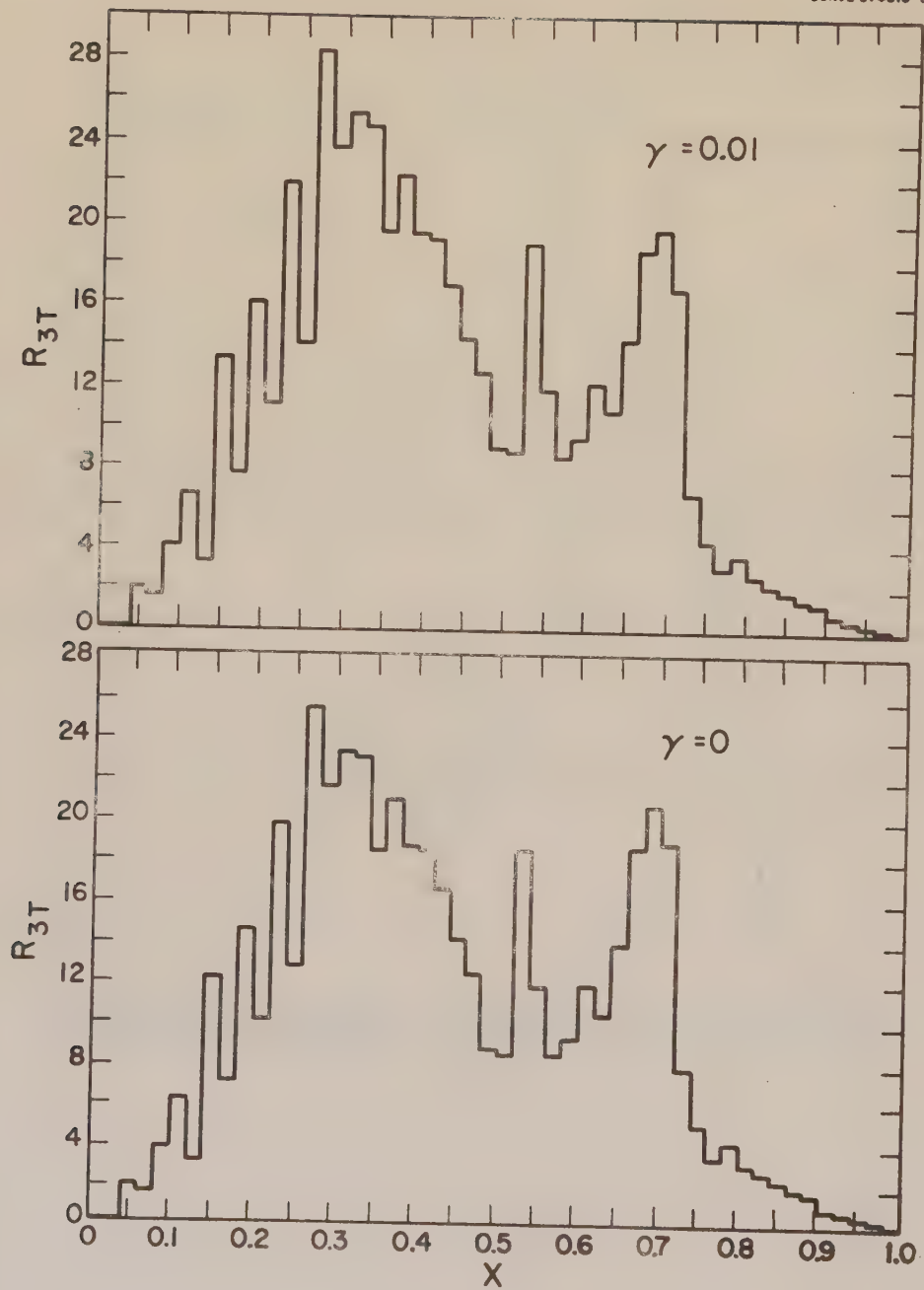


Fig. 6

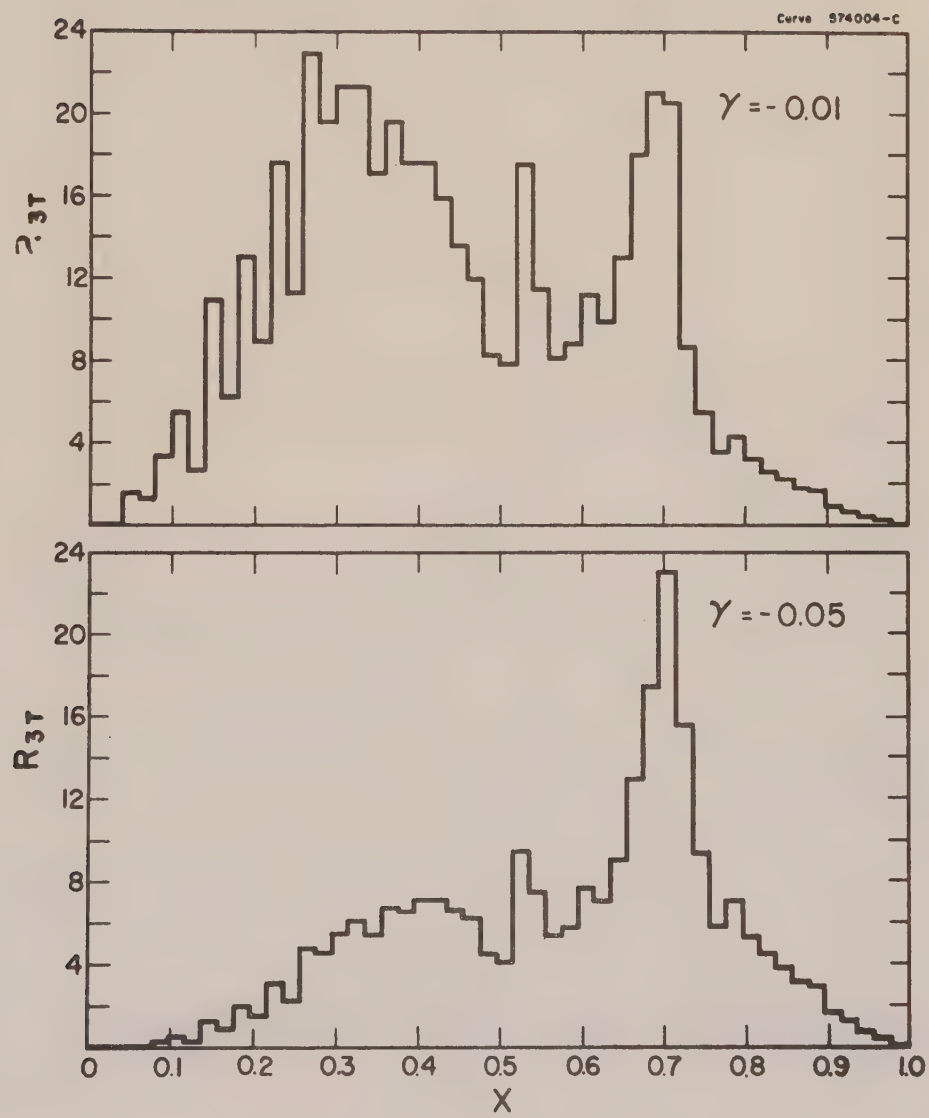


Fig. 7

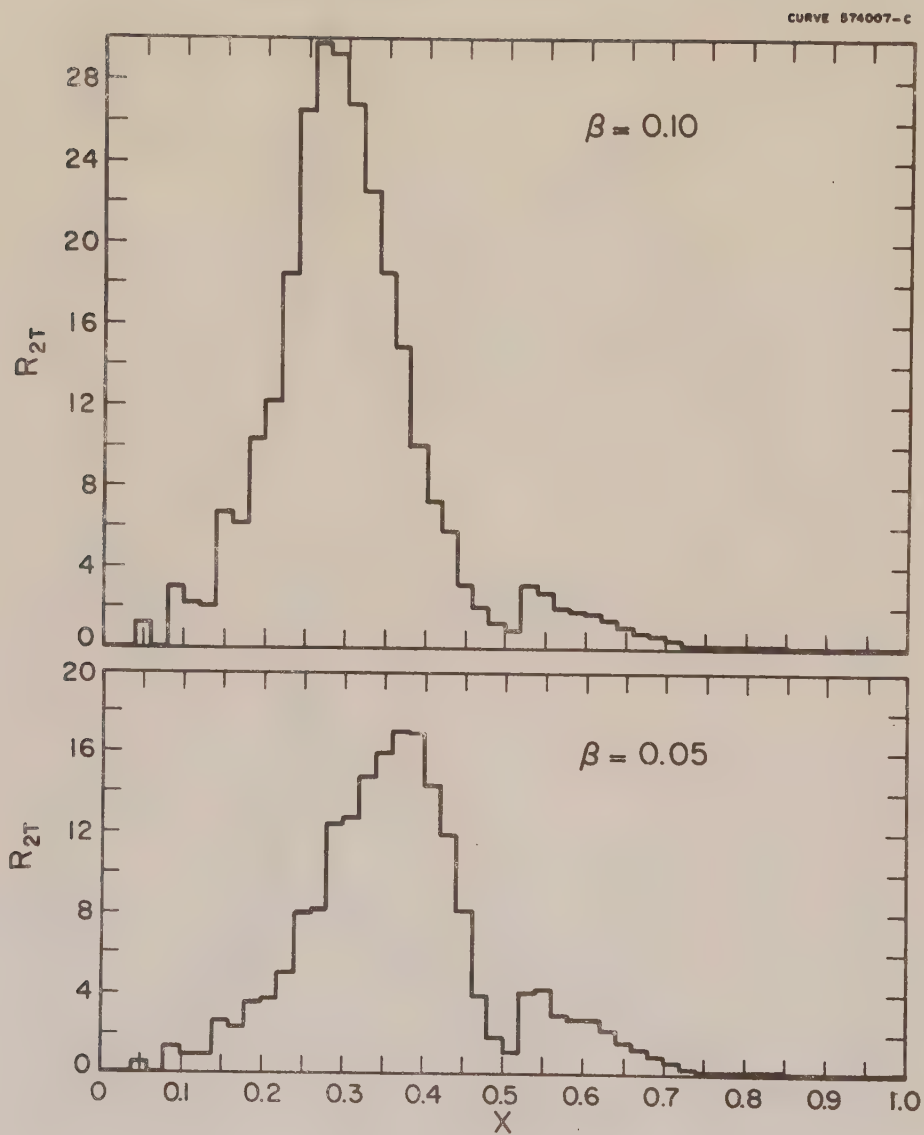


Fig. 8

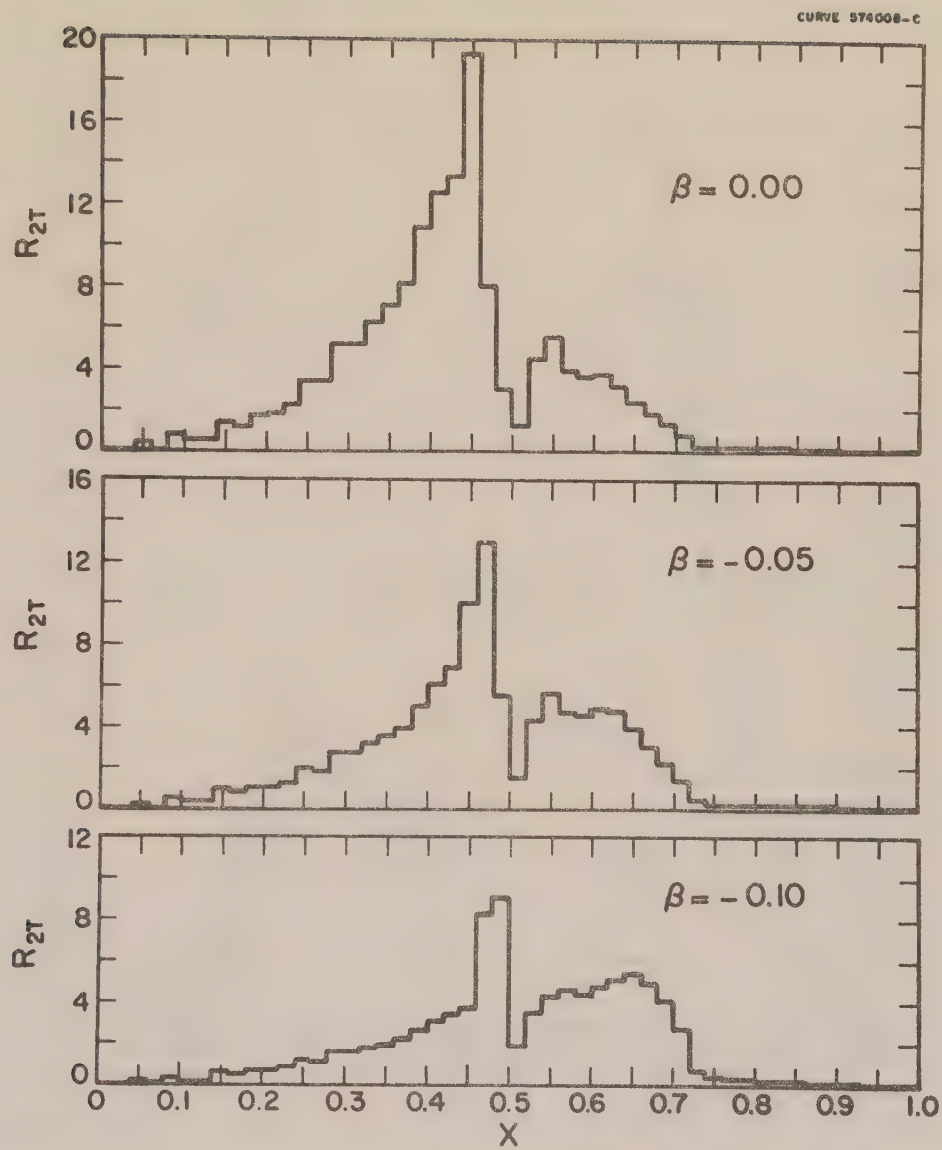


Fig. 9

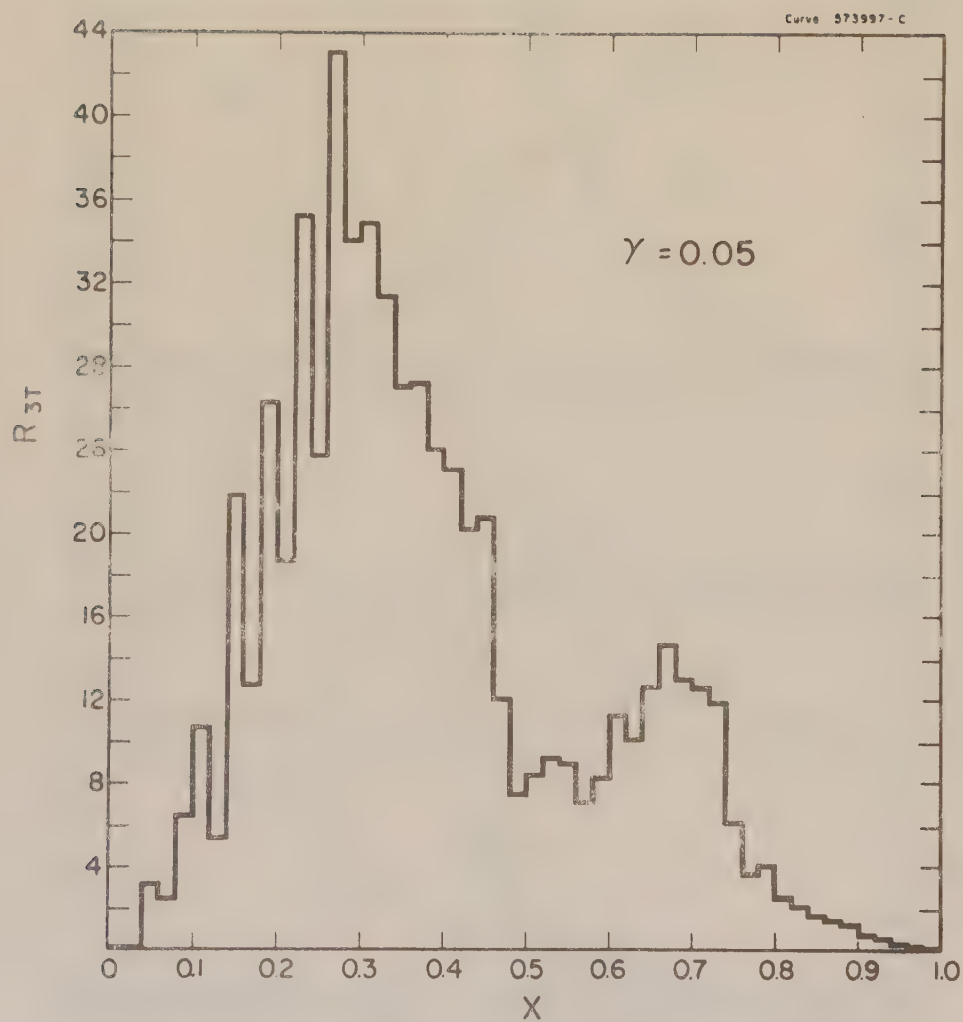


Fig. 10

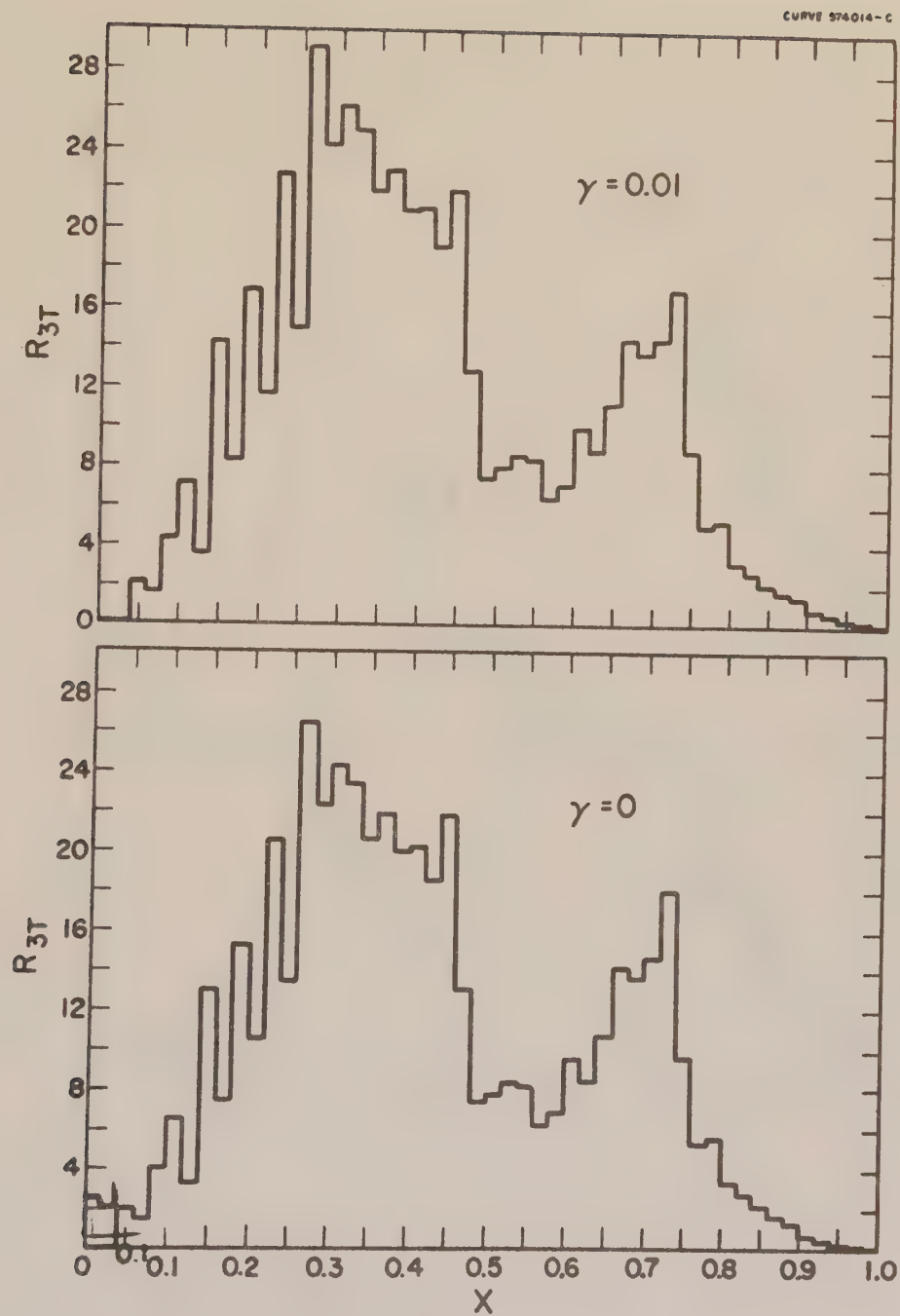


FIG. 11

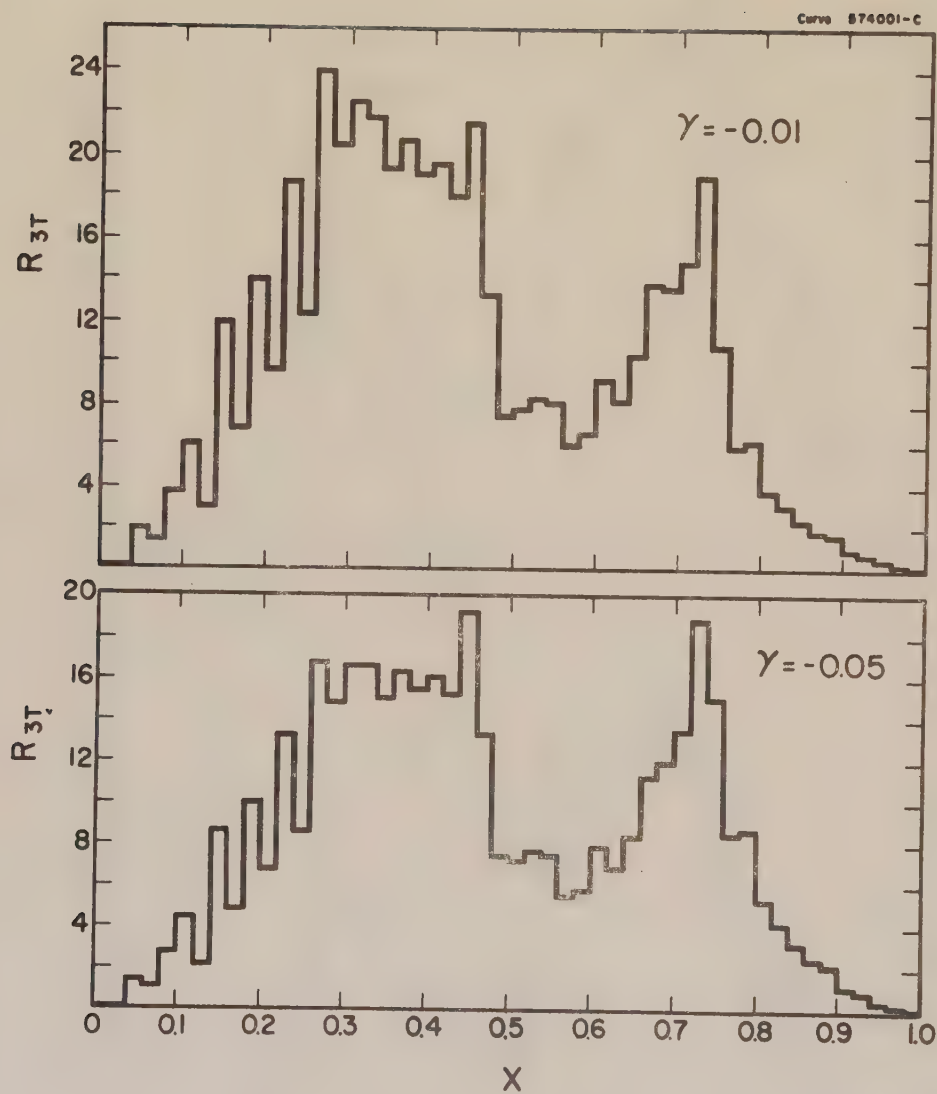


Fig. 12

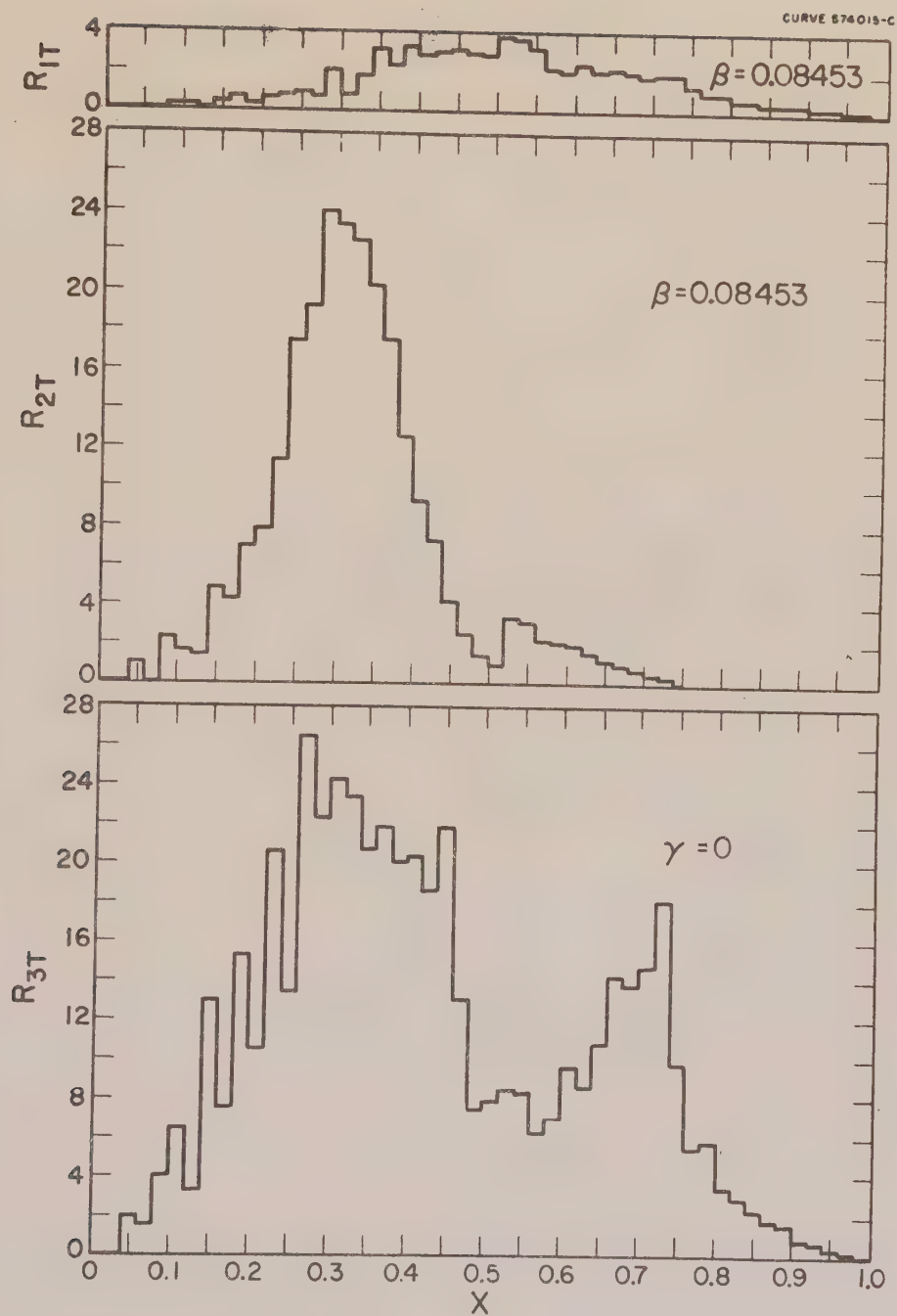


Fig. 13

Curve 573477-A

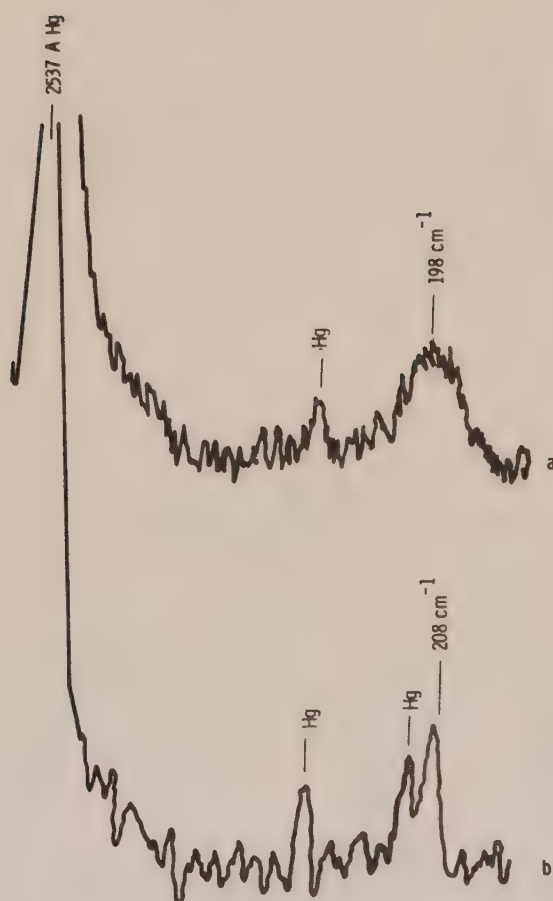


Fig. 14

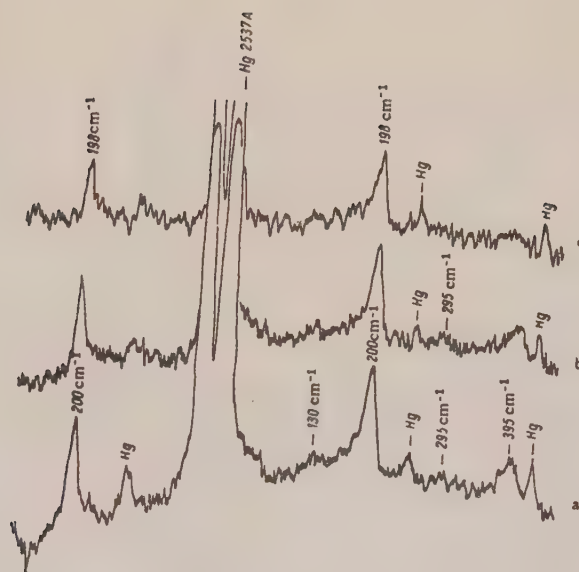


Fig. 15

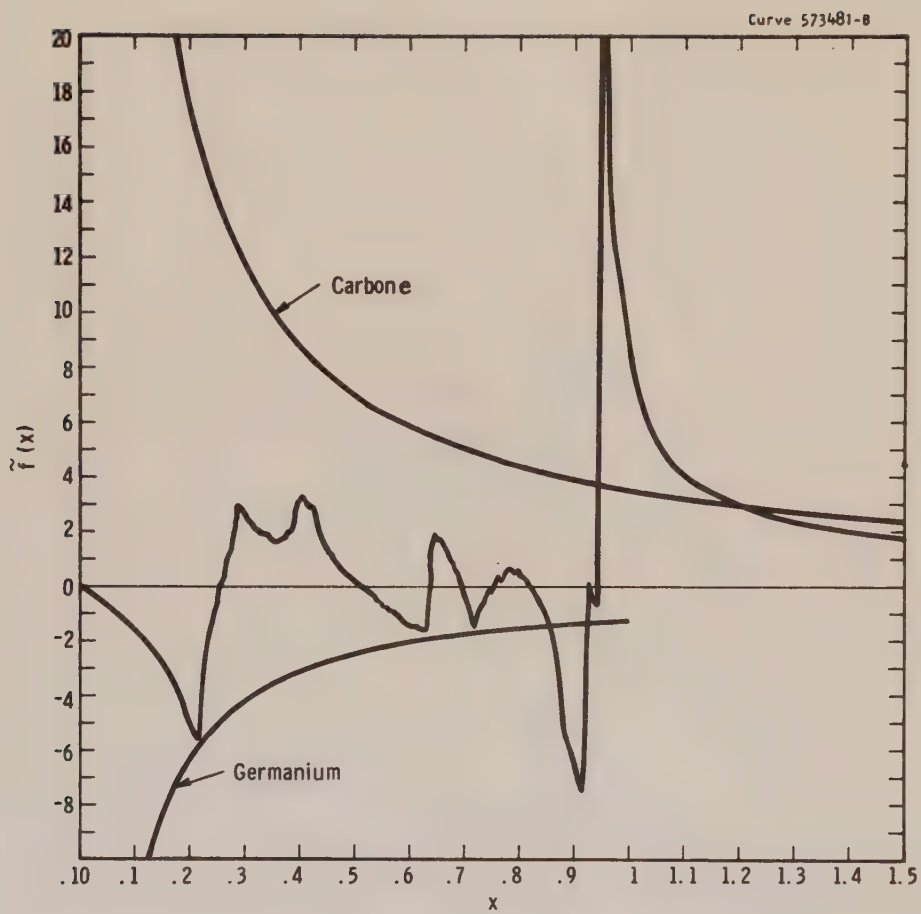


Fig. 16

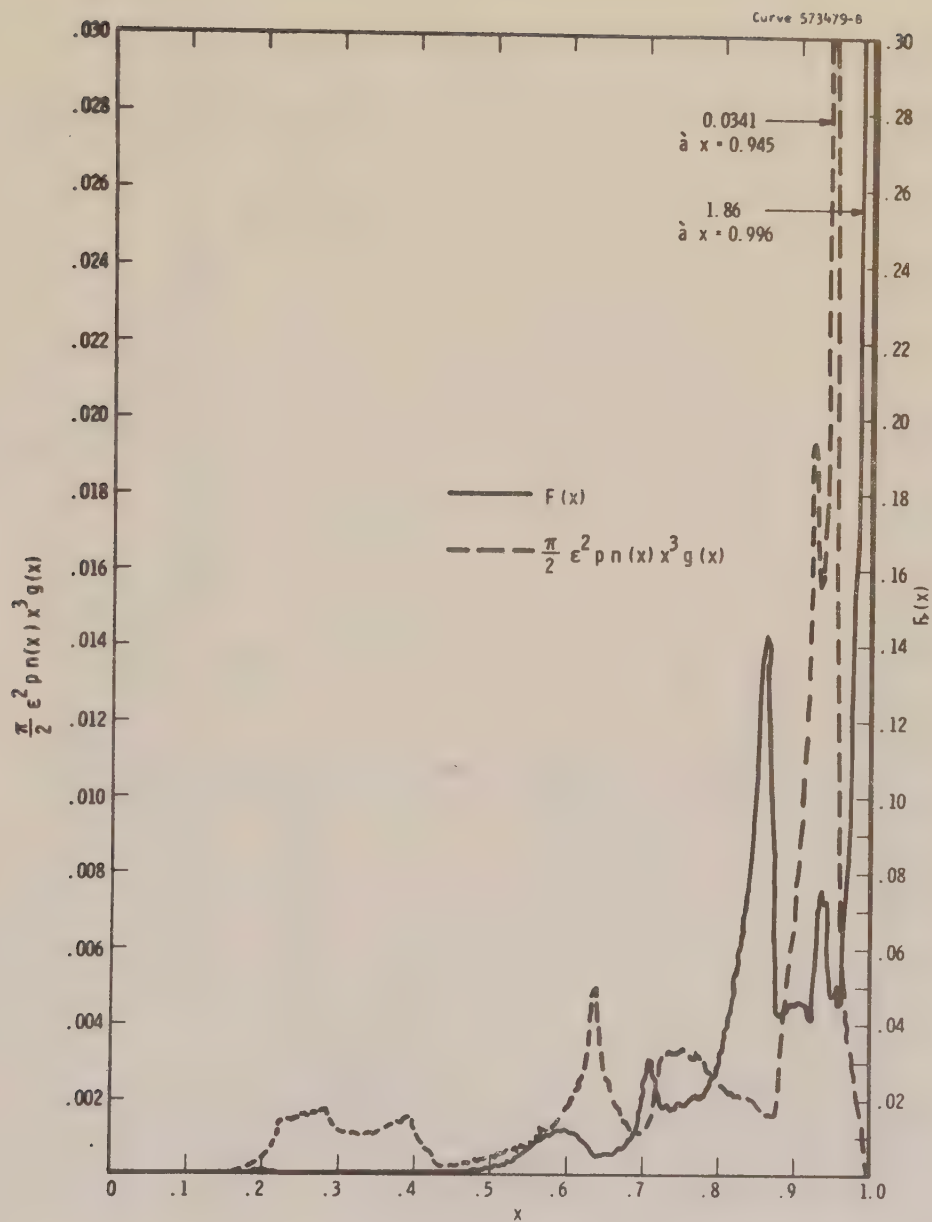


Fig. 17

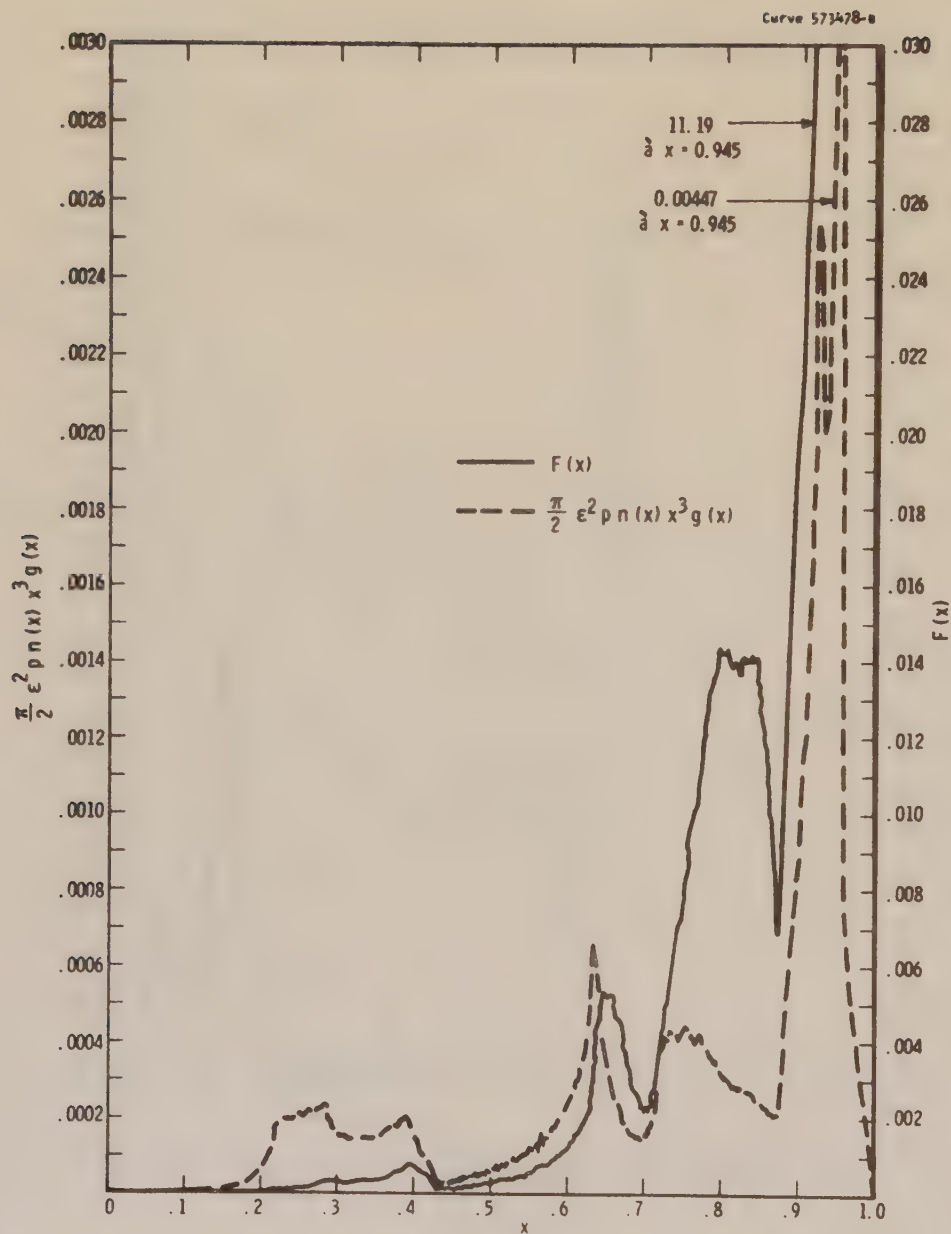


Fig. 18

Fig. 19

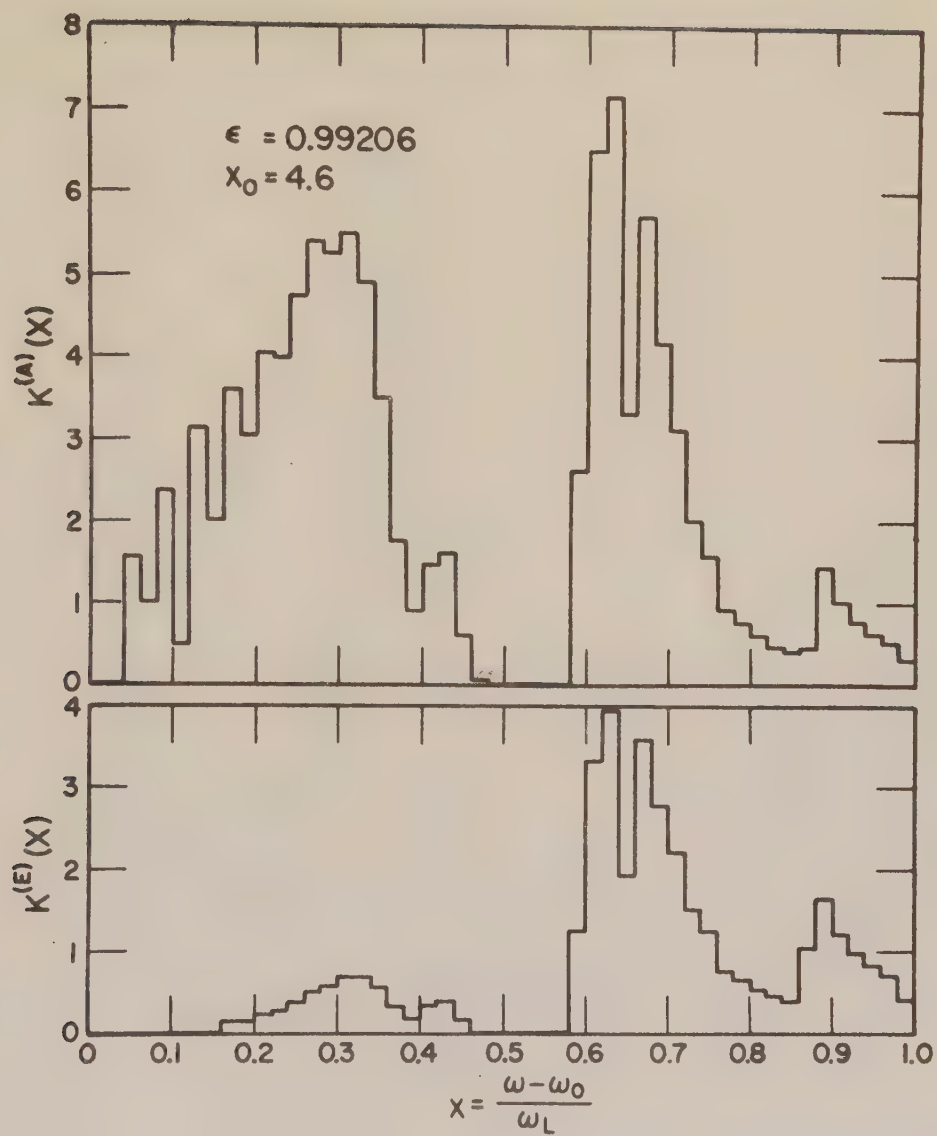


Fig. 20

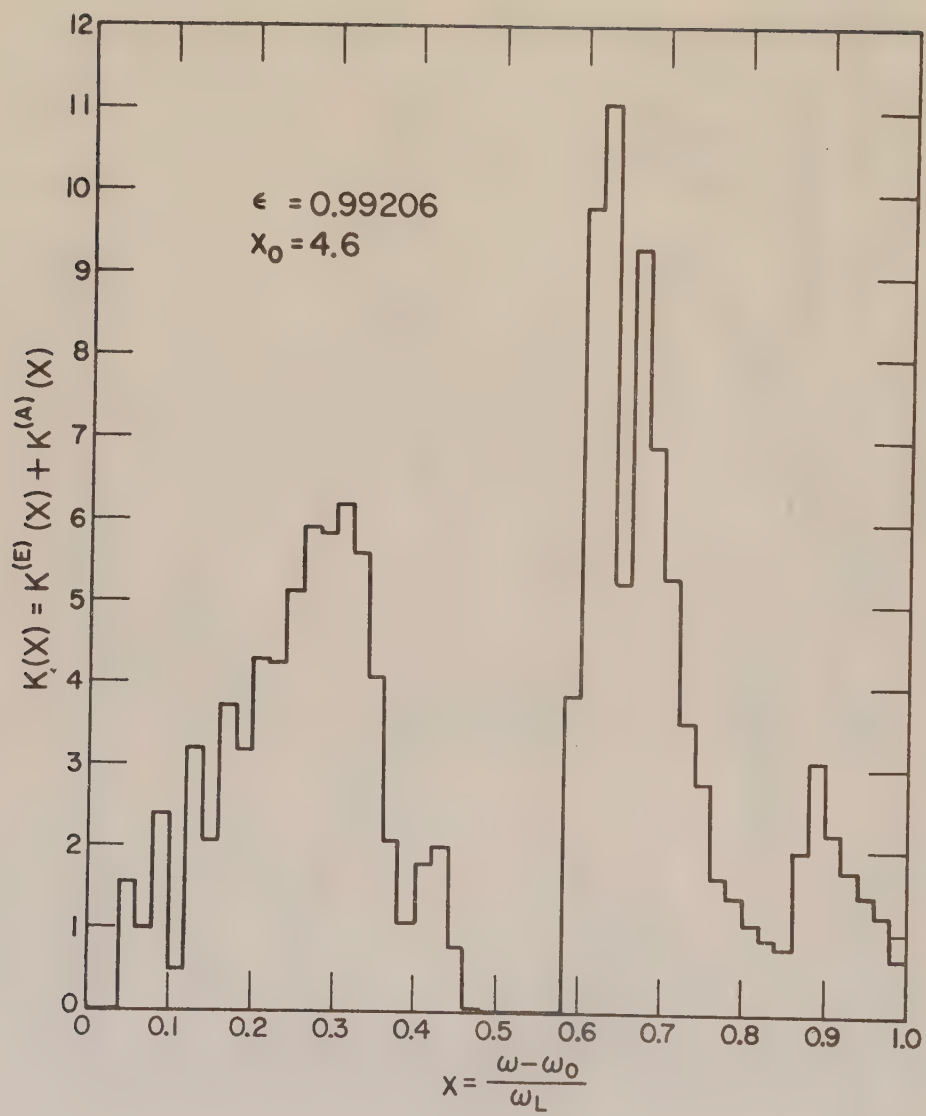


Fig. 21

Fig. 22

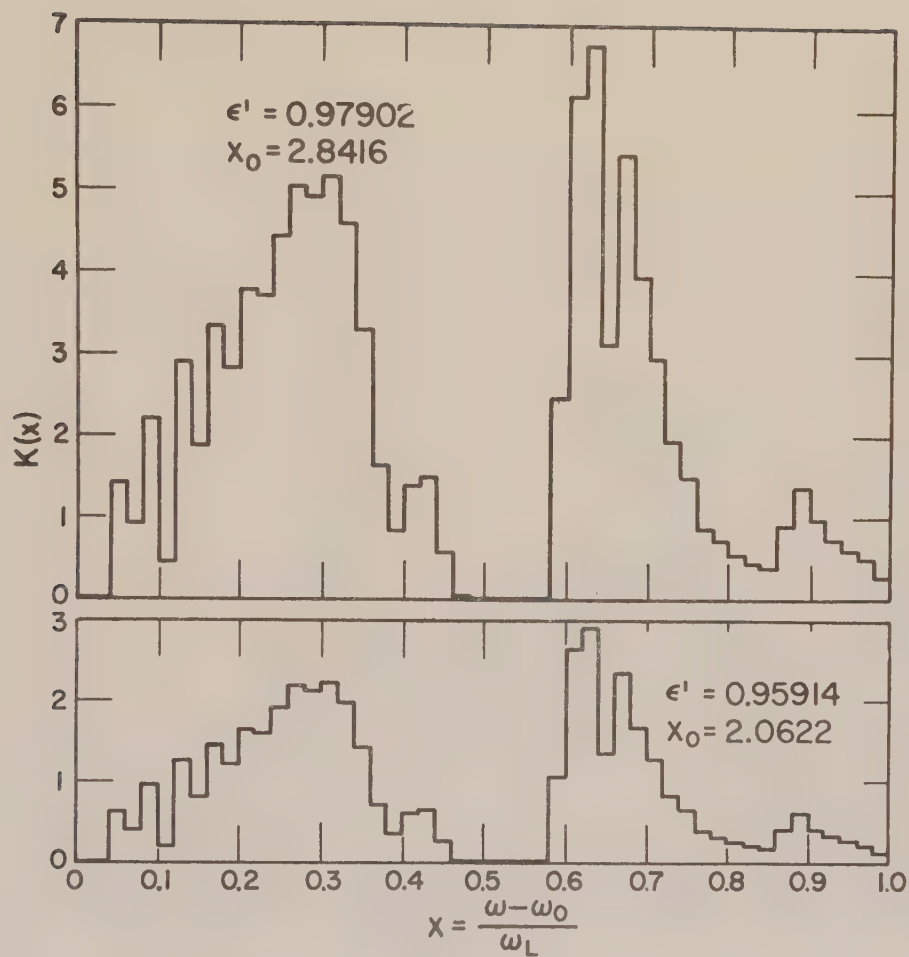


Fig. 23

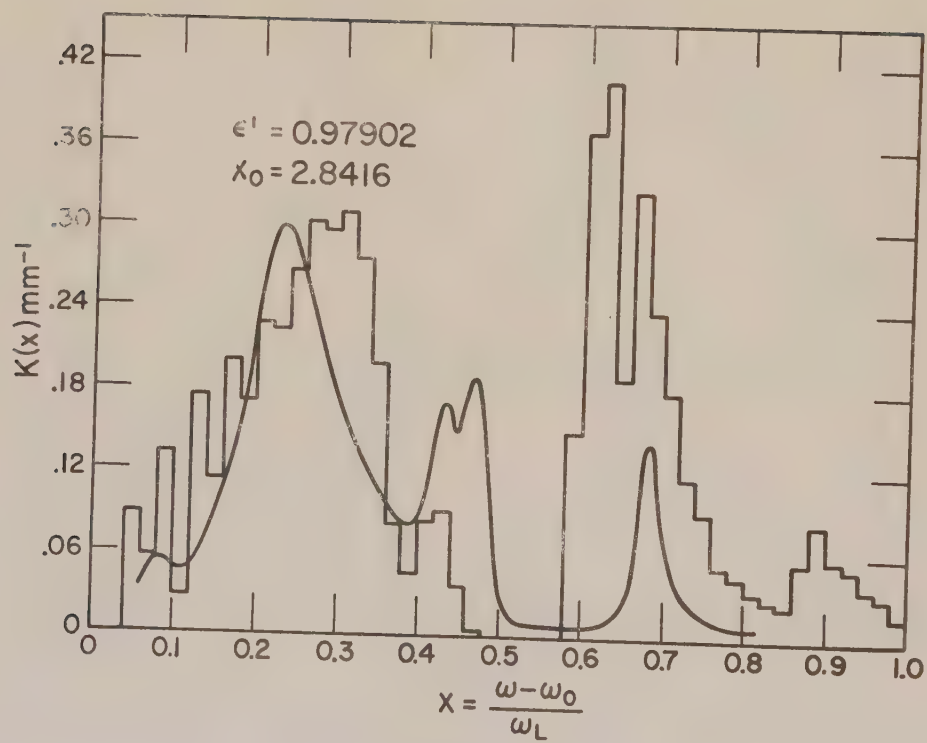


Fig. 24

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

" Effet Franz - Keldysh."

Vu et approuvé :

Paris, le 27 JUIN 19 66

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Marc. ZAMANSKY

Vu

et Permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie
de Paris,

Jean ROCHE

Imprimé aux Laboratoires de Bellevue
1, Place Aristide-Briand, à Bellevue (Seine-et-Oise)

